АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVIII

3
ВЫПУСК

МАРТ
1954

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ
Я. М. КОЛОТЫРКИН, Э. С. САРКИСОВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН,
А. Н. ФРУМКИН

Главный редактор Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

Зам. главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ
Отв. секретарь Э. С. САРКИСОВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НОРМАЛЬНЫХ СПИРТОВ (ПРОПИЛОВОГО, БУТИЛОВОГО И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ)

М. Е. Дяткина

В работе вычислены термодинамические функции н.пропилового и н.бутилового спиртов и этиленгликоля. До последнего времени были известны термодинамические функции только для метилового, этилового и изопропилового спиртов. Эти случаи наиболее просты для вычисления, так как молекулы CH_3OH, CH_3CH_2OH и $(CH_3)_2CHOH$ можно рассматривать как системы, в которых отдельные вращающиеся группы соединены с жестким остовом. Молекулы нормальных спиртов, начиная с пропилового, представляют собой примеры систем со сложным внутренним вращением асимметрических волчков, когда одна вращающаяся группа, например CH_3, соединена с группой CH_2, которая, в свою очередь, также вращается, и т. д. (класс VI по классификации И. Н. Годнева [1]). Вычисление термодинамических функций таких молекул, представляющее интерес для нахождения констант равновесия реакций их получения, стало возможным благодаря разработке методов расчета сумм состояния, отвечающих такому сложному внутреннему вращению. Сюда относится способ нахождения приведенных моментов асимметрических волчков и метод учета взаимодействия вращения отдельных вращающихся групп. Последний метод, хотя и не применялся непосредственно для вычисления термодинамических фунций, позволил показать, что в большинстве случаев взаимодействием можно пренебречь и учитывать только диагональные члены детерминанта, которые совпадают с приведенными моментами инерции, вычисленными с учетом асимметрии волчков.

При расчете термодинамических функций спиртов были приняты следующие параметры молекул: расстояния C — C 1,54Å, C — H 1,09Å, C — O 1,42Å, O — H 0,96Å, углы при атомах C тетраэдрические, углы C — O — H 105°. При этих значениях параметров у пропилового спирта главная ось x составляет угол в 27°56′ с осью, параллельной линиям связей $H_3C - CH_2$ и $CH_2 - O$, ось y перпендикулярна плоскости CCCO, Координаты атомов относительно главных осей имеют значения

C_1 (— 1,954; 0; 0,170);
H_1 (— 1,794; 0; 1,248);
H_2 (— 2,516; 0,890; — 0,114);
H_3 (— 2.516; — 890; — 0,114);
C_2 (— 0,594; 0,—0; 551);
H_4 (— 0,514; 0,890;— 1,175);
H_5 (— 0,514; — 0,890; — 1,175);
C_3 (0,539; 0; 0,492);
H_6 (0,459; 0,890; 1,116);
H_7 (0,459; — 0,890; 1,116);
O (1,794; 0; — 0,173);
H_8 (2,447; 0; — 0,529).

Моменты инерции относительно главных осей равны (10^{-39} г см^2)

$$I_x = 3{,}21;\ I_y = 23{,}68;\ I_z = 22{,}05.$$

Произведение главных моментов инерции составляет $1677 \cdot 10^{-117}$ г^{3}см^6

У н.бутилового спирта главная ось x составляет угол в 34°07′ с осью, параллельной линиям связи $CH_3 - CH_2$ и $CH_2 - CH_2$; ось y перпендикулярна плоскости CCCCO.

PRINTED IN U.S.

Координаты атомов относительно главных осей имеют следующие значения:

C_1 (— 2,564; 0; 0,318);
H_1 (— 2,288; 0; 1,372);
H_2 (— 3,153; 0,89; 0,096);
H_3 (— 3,153; — 0,89; 0,096);
C_2 (— 1,289; 0; — 0,546);
H_4 (— 1,277; 0,89; — 1,175);
H_5 (— 1,277; — 0,89; — 1,175);
C_3 (— 0,050, 0; 0,368);
H_6 (— 0,062; 0,89; 0,998);
H_7 (— 0,062; — 0,89; 0,998);
C_4 (1,225; 0; — 0,496);
H_8 (1,237; 0; — 1,124);
H_9 (1,237; 0; — 1,124);
O (2,367; 0; 0,348);
H_{10} (3,118; 0; — 0,251).

Моменты инерции относительно главных осей равны (10^{-39} г см^2)

$$I_x = 4{,}48;\ I_y = 44{,}61;\ I_z = 42{,}25.$$

Произведение главных моментов инерции составляет $8443{,}8 \cdot 10^{-117}$ г^{3}см^6.

У этиленгликоля главная ось x составляет угол в 40°44′ с осью, параллельной связи C — C, ось y перпендикулярна плоскости OCCO.

Координаты относительно главных осей имеют значения:

C_1 (0,583; 0; — 0,502);
C_2 (— 0,583; 0; 0,502);
O_1 (1,816; 0; 0,204);
O_2 (— 1,816; 0; — 0,204);
H_1 (0,524; 0,89; — 1,128);
H_2 (0,524; — 0,89; — 1,128);
H_3 (— 0,524; 0,89; 1,128);
H_4 (— 0,524; — 0,89; 1,128);
H_5 (2,492; 0; — 0,478);
H_6 (— 2,492; 0; 0,478).

Главные моменты инерции составляют (10^{-39} г см^2)

$$I_x = 2{,}69,\ I_y = 23{,}29,\ I_z = 21{,}67.$$

Произведение главных моментов инерции равно $A = 1355 \cdot 10^{-117}$ г^{3}см^6.

Приведенные моменты внутреннего вращения рассчитывались по общей формуле Питцера [2]

$$I_m = A_m - \sum_i \left\{ \frac{(\alpha_m^{iy} U_m)^2}{M} + \frac{(\beta_m^i)^2}{I_i} \right\}, \qquad (1)$$

где I_m — приведенный момент m-го волчка, $A_m = \sum_k m_k (x_k^2 + y_k^2)$—момент инерции m-го волчка относительно оси вращения, принятой за ось z:

$$U_m = \sum_k m_k x_k;\ B_m = \sum_k m_k x_k z_k;\ C_m = \sum_k m_k y_k z_k.$$

Суммирование производится по всем k атомам волчка:

$$\beta_m^i = \alpha_m^{iz} A_m - \alpha_m^{ix} B_m - \alpha_m^{iy} C_m +$$
$$+ U_m (\alpha_m^{i-1,y} r_m^{i+1} - \alpha_m^{i+1,y} r_m^{i-1}),$$

α_m^{in} — косинусы углов между осями волчка ($n = x, y, z$) и главными осями всей молекулы ($i = 1, 2, 3$), I_i — момент инерции всей молекулы относительно i-й главной оси (без фактора $1{,}66 \cdot 10^{-40}$); M — молекулярный вес.

Для симметричных групп (например, CH_3) $U_m = B_m = C_m = 0$ и формула (1) переходит в обычное выражение для вычисления приведенных моментов.

Для отдельных вращающихся групп при принятых параметрах были найдены следующие значения величин для расчетов приведенных моментов*:

* При этих вычислениях m взято в единицах атомных весов, координаты в ангстремах.

CH_3	$A = 3{,}194$ $B = C = U = 0$	OH	$A = 0{,}866$ $B = 0{,}232$ $C = 0$ $U = 0{,}934$
CH_3CH_2	$A = 38{,}960$ $B = 11{,}511$ $C = 0$ $U = 21{,}829$	CH_2OH	$A = 32{,}428$ $B = 11{,}572$ $C = 0$ $U = 21{,}662$
$CH_3CH_2CH_2$	$A = 71{,}722$ $B = 55{,}576$ $C = 0$ $U = 42{,}194$	CH_2CH_2OH	$A = 76{,}268$ $B = 59{,}302$ $C = 0$ $U = 45{,}996$
$CH_3CH_2CH_2CH_2$	$A = 200{,}454$ $B = 84{,}388$ $C = 0$ $U = 164{,}916$	$CH_2CH_2CH_2OH$	$A = 197{,}598$ $B = 171{,}872$ $C = 0$ $U = 87{,}089$

В случае пропилового спирта получены следующие таблицы направляющих косинусов и величин β:

Для групп CH_3 и $CH_3CH_2CH_2$

$$\begin{vmatrix} -0{,}4684 & 0 & -0{,}8835 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0{,}8835 & 0 & 0{,}4684 \end{vmatrix}$$

Для $CH_3CH_2CH_2$

$\beta^1 = -16{,}575$
$\beta^2 = 0$
$\beta^3 = 59{,}953$

Для группы CH_3CH_2

$$\begin{vmatrix} -0{,}6769 & 0 & 0{,}7361 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0{,}7361 & 0 & -0{,}6769 \end{vmatrix}$$

$\beta^1 = -8{,}853$
$\beta^2 = 0$
$\beta^3 = -47{,}811$

Для групп CH_2CH_2OH и OH

$$\begin{vmatrix} 0{,}4684 & 0 & 0{,}8835 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0{,}8835 & 0 & -0{,}4684 \end{vmatrix}$$

Для CH_2CH_2OH; для OH

$\beta^1 = 14{,}262$ $\beta^1 = 0{,}495$
$\beta^2 = 0$ $\beta^2 = 0$
$\beta^3 = -60{,}795$ $\beta^3 = 1{,}064$

Для группы CH_2OH

$$\begin{vmatrix} 0{,}6769 & 0 & -0{,}7361 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0{,}7361 & 0 & 0{,}6769 \end{vmatrix}$$

$\beta^1 = -5{,}379$
$\beta^2 = 0$
$\beta^3 = 42{,}145$

Приведенные моменты внутреннего вращения составляют:

$CH_3 \ldots CH_2CH_2OH$ $4{,}56 \cdot 10^{-40}$ г см^2,
$CH_3CH_2 \ldots CH_2OH$ $16{,}20 \cdot 10^{-40}$ г см^2,
$CH_3CH_2CH_2 \ldots OH$ $1{,}38 \cdot 10^{-40}$ г см^2.

Для бутилового спирта направляющие косинусы и β имеют следующие значения:

Для групп CH_3 и $CH_3CH_2CH_2$

$$\begin{vmatrix} -0{,}5609 & 0 & -0{,}8282 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0{,}8282 & 0 & 0{,}5604 \end{vmatrix}$$

Для $CH_3CH_2CH_2$

$\beta^1 = 12{,}728$
$\beta^2 = 0$
$\beta^3 = 88{,}331$

Для групп CH_3CH_2 и $CH_3CH_2CH_2CH_2$

$$\begin{vmatrix} -0{,}5941 & 0 & 0{,}8044 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0{,}8044 & 0 & -0{,}5941 \end{vmatrix}$$

Для CH_3CH_2 Для $CH_3CH_2CH_2CH_2$

$\beta^1 = 12{,}560$ $\beta^1 = -21{,}496$
$\beta^2 = 0$ $\beta^2 = 0$
$\beta^3 = -60{,}521$ $\beta^3 = 148{,}373$

Для групп OH и CH_3CH_2OH

$$\begin{vmatrix} 0{,}5941 & 0 & -0{,}8044 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0{,}8044 & 0 & 0{,}5941 \end{vmatrix}$$

Для OH

$\beta^1 = -0{,}886$
$\beta^2 = 0$
$\beta^3 = 2{,}913$

Для CH_2CH_2OH

$\beta^1 = -9{,}188$
$\beta^2 = 0$
$\beta^3 = 90{,}716$

$CH_3 \ldots CH_2CH_2CH_2OH$ $4{,}85 \cdot 10^{-40}$ г см²,
$CH_3CH_2 \ldots CH_2CH_2OH$ $20{,}38 \cdot 10^{-40}$ г см²,
$CH_3CH_2CH_2 \ldots CH_2OH$ $18{,}35 \cdot 10^{-40}$ г см²,
$CH_3CH_2CH_2CH_2 \ldots OH$ $1{,}27 \cdot 10^{-40}$ г см².

Для этиленгликоля направляющие косинусы и β имеют следующие значения:

Для групп OH и CH_2CH_2OH

$$\begin{vmatrix} 0{,}4970 & 0 & -0{,}8678 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0{,}8678 & 0 & 0{,}4970 \end{vmatrix}$$

Для OH

$\beta^1 = 0{,}828$
$\beta^2 = 0$
$\beta^3 = 2{,}327$

Для CH_2CH_2OH

$\beta^1 = 13{,}618$
$\beta^2 = 0$
$\beta^3 = 62{,}556$

Для групп CH_2OH

$$\begin{vmatrix} 0{,}6525 & 0 & 0{,}7577 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0{,}7577 & 0 & -0{,}6525 \end{vmatrix}$$

$\beta^1 = 6{,}143$
$\beta^2 = 0$
$\beta^3 = -42{,}564$

Приведенные моменты внутреннего вращения составляют

$OHCH_2 \ldots CH_2OH$ $14{,}37 \cdot 10^{-40}$ г см²,
$OH \ldots CH_2CH_2OH$ $1{,}25 \cdot 10^{-40}$ г см² (2 волчка).

Вычисление термодинамических функций, обусловленных поступательным движением, вращением молекулы как целого и внутренним вращением (в предположении, что внутреннее вращение является полностью свободным), производилось по формулам:

$$\frac{H^0 - H_0^0}{T} = 7{,}9787 + 0{,}9936\,m; \quad -\frac{F^0 - H_0^0}{T} = C_1 \lg T + C_2;$$

$$C_1 = 18{,}3026 + 2{,}2878\,m,$$

$$C_2 = 6{,}8635 \lg M + 2{,}2878 \lg A + 2{,}2878 \lg B - 4{,}5757 \lg \sigma -$$
$$- 2{,}5342\,m - 10{,}2960,$$

где m — число внутренних вращений, M — молекулярный вес, A — произведение главных моментов инерции вращения молекулы как целого, выраженных в единицах 10^{-39} г см², B — произведение приведенных мо-

Волчок \ T°K		298,16	300	400
Пропиловый спирт	CH_3	2,054	2,061	2,379
	CH_3CH_2	11,616	11,652	13,454
	OH	3,390	3,401	3,827
Бутиловый спирт	CH_3	2,118	2,125	2,454
	CH_3CH_2	13,029	13,079	15,074
	CH_2OH	12,363	12,401	14,319
	OH	3,252	3,262	3,767
Этиленгликоль	OH (2 волчка)	3,227	3,237	3,737
	CH_2OH	10,940	10,974	12,671

ментов внутреннего вращения, выраженных в единицах 10^{-40} г см^2; σ — число симметрии с учетом всех внутренних вращений.

Для рассматриваемых молекул величины, входящие в формулы, имеют следующие значения:

	Пропиловый спирт	Бутиловый спирт	Этиленгликоль
m	3	4	3
A	1677	8444	1355
B	101,9	23035	22,45
σ	3	3	2
M	60,094	74,12	62,068
C_1	25,166	27,454	25,166
C_2	4,098	9,182	3,256

Вычисленные значения $\left.\frac{H^0 - H_0^0}{T}\right|_{\text{пост.}+\text{вр.}+\text{св. вн. вр.}}$; $-\frac{F - H_0^0}{T}$ и S приведены в первых трех строчках таблиц термодинамических функций соответствующих соединений.

Ниже приведены значения Q_f для всех трех молекул, вычисленные по формуле (см. табл. 1)

$$Q_f = \frac{\sqrt{2{,}7935\, IT \cdot 10^{38}}}{n},$$

где I — приведенный момент инерции волчка, T — абсолютная температура, n — число симметрии волчка ($n = 3$ для CH_3 и 1 для остальных волчков).

В спектре комбинационного рассеяния н.пропилового спирта найдены следующие частоты (см$^{-1}$): 324(1); 458(2); 754(0); 858(7); 888(3); 968(2); 1055(2); 1103(1); 1271(1); 1296(2); 1457(6); 2731(2); 2873(8); 2909(6); 2938(6); 2971(4).

Нами было принято следующее отнесение частот:

OH (вал)	ν 3300;	Скелет C — C — C — O	$\nu_1(\pi)$ 858;	
CH_3	$\nu(\pi)$ 2870;		$\nu_2(\pi)$ 888;	
	$2\nu(\sigma)$ 2940;		$\nu_1(\sigma)$ 968;	
	$\delta(\pi)$ 1271;		$\delta(\pi)$ 324;	
	$2\delta(\sigma)$ 1457;		$\delta_1(\sigma)$ 458;	
CH_2	$2\nu(\pi)$ 2910;	$CH_3CH_2CH_2$ (деформ. колеб. с участием атомов)		
	$2\nu(\sigma)$ 2910;	H 1100, 1055;		
	$2\delta(\pi)$ 1296.	C — O — H δ 754.		

Таблица 1

500	600	700	800	900	1000
2,660	2,914	3,148	3,365	3,569	3,762
15,042	16,472	17,798	19,027	20,181	21,273
4,390	4,709	5,195	5,553	5,890	6,209
2,743	3,005	3,246	3,47	3,681	3,880
16,872	18,482	19,963	21,341	22,636	23,860
16,010	17,537	18,944	20,250	21,480	22,641
4,212	4,613	4,983	5,227	5,651	5,956
4,179	4,577	4,944	5,285	5,606	5,909
14,168	15,519	16,783	17,921	19,007	20,036

В спектре комбинационного рассеяния бутилового спирта найдены частоты 350 ($\frac{1}{2}$), 392 (3), 446 ($\frac{1}{2}$), 485 (0), 512 (0), 810 (1), 826 (4); 844 (0) 878 ($\frac{1}{2}$), 902 ($\frac{1}{2}$), 955 (2ш), 1027 (1), 1050 (2), 1070 (2), 1110 (1), 1250 (0) 1294 (4), 1447 (5ш), 1470 (2), 2726 (1), 2866 (12), 2902 (10), 2932 (9), 2962 (7ш)

Мы приняли следующее отнесение частот:

OH (вал)	ν	3300;	Скелет C—C—C—C—O	ν_1 (σ)	1070;
CH_3	ν (π)	2870;		ν (π)	826;
	2ν (σ)	2930;		ν (π)	826;
	δ (π)	1290;		ν (π)	826;
	2δ (σ)	1450;		δ_1 (π)	350;
CH_3	3ν (π)	2960;		δ_2 (π)	392;
	3ν (σ)	2900;		δ_3 (π)	446.
	3δ (π)	1290.	$CH_3CH_2CH_2CH_2$ (деформ. колеб. с участием атомов H)		2·1110 2·1050 4·955 3.826 810
			C—O—H (то же)		

В спектре комбинационного рассеяния этиленгликоля найдены следующие частоты:

341 (1ш, п), 478 (2, п), 518 (1, дп), 864 (8, п), 900 (1, дп), 1036 (2ш, дп), 1060 (2ш, дп), 1088 (4, п), 1226 ($^1/_2$ ш); 1260 (3ш, дп); 1463 (8ш, дп); 2701 (1ш, п), 2866 (10ш, п), 2440 (10ш, п), 3400 (2, полоса п)

Мы приняли следующее отнесение частот:

			C—O—H (деформ. колеб. с участием атома H)	2· 518.
OH (вал)	2ν	3400;	O—CH_2—CH_2—O (то же)	900;
	2ν (π)	2940;		1036;
	2ν (σ)	2866;		1060;
	2δ (π)	1260;		1226;
Скелет O—C—C—O	ν_1 (σ)	1088;		2.1463.
	2ν (π)	864;		
	δ_1 (π)	341;		
	δ_2 (π)	478.		

Значение колебательных составляющих функций $\frac{H-H_0}{T}$, $\frac{F-H_0}{T}$ и S, вычисленные по формулам для гармонического осциллятора, приведены в 4—6 строчках таблиц термодинамических функций соответствующих соединений. В следующих строчках этих таблиц приведены поправки к функциям $-\frac{F-H_0}{T}$ и S, обусловленные торможением внутреннего вращения, найденные по таблицам Гвинна и Питцера [3]. При этом высота потенциального барьера заторможенного вращения вокруг связей C—C была принята равной 3000 кал/моль, т. е. среднему из известных значений высоты потенциального барьера в неразветвленных углеводородных цепях. В настоящее время мы не располагаем сведениями, которые позволили бы оценить возможные небольшие колебания в высотах барьеров вращения вокруг связей CH_3...CH_2, CH_3CH_2...CH_2 и т. д., но есть все основания полагать, что эти колебания лишь незначительно изменят вычисленные термодинамические функции. Для барьера вращения вокруг связи C—O мы приняли значение 2100 кал/моль. Сопоставление значений энтропии метилового и этилового спиртов, вычисленных из структурных данных и на основании третьего закона, не дало до сих пор надежных сведений о высоте барьера вращения вокруг связи C—OH. Можно лишь полагать, что этот барьер несколько ниже, чем барьер вращения вокруг связи C — C. Этот вывод подтверждается также теоритической оценкой высоты потенциального барьера и спектроскопическими данными. Возможная ошибка в высоте барьера вращения вокруг связи C — O может внести в вычисленные значения термодинамических функций неточность порядка 0,5—1 $\frac{\text{кал}}{\text{град. моль}}$. В последних строчках таблиц приведены полные значения $\frac{H-H_0}{T}$, $\frac{F-H_0}{T}$ и S.

Теплоты сгорания спиртов в газообразном состоянии составляют 493,20 ккал/моль для пропилового спирта, 649,90 ккал/моль для бутилового спирта [4]. Для этиленгликоля теплота сгорания жидкости равна 284,32 ккал/моль, а теплота испарения — 13,63 ккал/моль [5]. Отсюда получаем для стандартных теплот образования (при $Q_{CO_2} = 94,052$ ккал/моль и $Q_{H_2O} = 68,317$ ккал/моль) — 62,22 ккал/моль для пропилового спирта, — 67,89 ккал/моль для бутилового спирта и —95,105 ккал/моль для этиленгликоля.

При использовании термодинамических функций для графита, водорода и кислорода из работы Брикведде, Москоу и Астона [7] H_0 равно для пропилового спирта —56670 кал/моль, для бутилового спирта —61040 кал/моль, для этиленгликоля —91060 кал/моль.

При вычислении ΔH, ΔF и $\lg K$ реакций получения пропилового спирта из пропилена и этиленгликоля из окиси этилена термодинамические функции для пропилена были взяты из работы Кильпатрика и Питцера [6] для воды из работы Брикведде, Москоу и Астона [7], а для

Пропилен ($H_0 = 8467$)

T	$H-H_0$	$\frac{F-H_0}{T}$	S	H	$-F$
298,16	3237	52,95	63,80	11704	7320
300	3265	53,02	63,90	11732	7439
400	4990	56,39	68,86	13457	14089
500	7076	59,32	73,47	15543	21193
600	9492	62,05	77,87	17959	28763
700	12200	64,61	82,04	20667	36760
800	15150	67,04	85,98	23617	45165
900	18320	69,36	89,72	26787	53957
1000	21690	71,57	93,26	30157	63103

Окись этилена ($H_0 = -9216$)

T	$H-H_0$	$-\frac{F-H_0}{T}$	S	H	$-F$
298,16	2613	49,37	58,13	—6603	23936
300	2634	49,42	58,20	—6582	24042
400	3957	52,09	61,98	—5259	30052
500	5603	54,43	65,64	—3613	36431
600	7534	56,60	69,16	—1682	43076
700	9709	58,64	72,51	+ 493	50264
800	12073	60,57	75,66	+2857	57672
900	14608	62,41	78,64	+5392	65385
1000	17295	64,18	81,48	+8079	73395

Вода ($H_0 = -57106$)

T	$\frac{H-H}{T}$	$\frac{F-H_0}{T}$	S	H	$-F$
298,16	7,93	37,17	45,11	—54740	68190
300	7,93	37,22	45,16	—54725	68273
400	7,98	39,51	47,49	—53915	72911
500	8,04	41,30	49,34	—53,085	77756
600	8,12	42,77	50,90	—52,231	82770
700	8,23	44,03	52,26	—51,347	87928
800	8,34	45,14	53,48	—50,436	93216
900	8,46	46,13	54,58	—49,495	98620
1000	8,59	47,02	55,61	—48,520	104129

Пропиловый спирт

T°, K	298,16	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\frac{H-H_0}{T}$ (пост. + вр. св. вн.вр.)	10,98	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96
$-\frac{F-H_0}{T}$ (то же)	66,37	66,44	75,54	78,20	80,37	82,21	83,80	85,20	86,46
S (» »)	77,33	77,40	86,50	89,16	91,33	93,17	94,76	96,16	97,42
$\frac{H-H_0}{T}$ колеб.	2,48	2,52	4,73	7,18	9,61	11,91	14,06	16,05	17,88
$-\frac{F-H_0}{T}$ »	0,94	0,96	1,98	3,28	4,83	6,49	8,22	9,98	11,77
S »	3,42	3,48	6,71	10,46	14,44	18,40	22,28	26,04	29,65
Поправки к $-\frac{F-H_0}{T}$ из-за торможения вращения									
$CH_3...CH_2CH_2OH$	1,01	1,01	1,01	0,97	0,91	0,84	0,78	0,73	0,68
$CH_3CH_2...CH_2OH$	2,28	2,27	2,01	1,79	1,61	1,45	1,32	1,21	1,12
$CH_3CH_2CH_2...OH$	1,29	1,29	1,14	1,02	0,90	0,82	0,74	0,67	0,63
Поправки к S из-за торможения вращения									
$CH_3...CH_2CH_2OH$	1,17	1,15	0,89	0,69	0,53	0,38	0,34	0,28	0,23
$CH_3CH_2...CH_2OH$	1,44	1,42	1,05	0,78	0,60	0,47	0,37	0,31	0,25
$CH_3CH_2CH_2...OH$	0,89	0,89	0,57	0,36	0,32	0,24	0,19	0,16	0,13
$\frac{H-H_0}{T}$ полн.	14,52	14,59	17,34	20,09	22,54	24,89	26,96	28,88	30,66
$-\frac{F-H_0}{T}$ полн.	62,73	62,83	73,36	77,70	81,78	85,59	89,18	92,57	95,80
S полн.	77,25	77,42	90,70	97,79	104,32	110,48	116,14	121,45	126,46

$H-H_0$	4330	4380	6940	10050	13520	17420	21570	26000	30660
$-(F-H_0)$	18700	18850	29340	38850	49070	59910	71340	83310	95800
H	—52340	—52290	—49730	—46620	—43150	—39250	—35100	—30670	—26010
$-F$	75370	75520	86010	95520	105740	116580	128010	139980	152470
$\Delta H_{обр}$	—62220	—62240	63560	—64560	—65400	—65950	—66390	—66670	—66810
$\Delta F_{обр}$	—39500	—39370	—33920	—26470	—18900	—11205	—3,450	+4340	+10390

Реакция

$CH_3CH=CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH$

ΔH	—9304	—9297	—9297	—9080	—8880	—8570	—8280	—7960	—7650
$-\Delta F$	+140	192	990	3430	5790	8110	10370	12600	14762
$\lg K_p$	0,10	0,14	0,54	1,50	2,11	2,53	2,94	3,06	3,23

Бутиловый спирт

$\frac{H-H_0}{T}$ (пост. + вр. + св. вн. вр.)	11,95	11,95	11,95	11,95	11,95	11,95	11,95	11,95	11,95
$-\frac{F-H_0}{T}$ (то же)	77,11	77,19	80,62	83,28	85,46	87,29	88,88	90,29	91,54
S » »	89,06	89,14	92,57	95,23	97,41	99,24	100,83	102,24	103,49
$\frac{H-H_0}{T}$ колеб.	3,86	3,92	7,20	10,67	13,97	17,01	19,84	22,39	24,74
$-\frac{F-H_0}{T}$ »	1,41	1,43	2,99	4,99	7,23	9,59	12,01	14,48	17,00
S »	5,27	5,35	10,19	15,66	21,20	26,60	3185	36,87	41,74

Поправки к $-\frac{F-H_0}{T}$ из-за торможения вращения

$CH_3...CH_2CH_2CH_2OH$	1,05	1,05	1,05	0,99	0,93	0,86	0,80	0,74	0,70
$CH_3CH_2...CH_2CH_2OH$	2,31	2,31	2,04	1,80	1,62	1,46	1,33	1,22	1,13

Продолжение

$T°$, К	298,16	300	400	500	600	700	800	900	1000
$CH_3CH_2CH_2...CH_2OH$	2,29	2,29	2,02	1,79	1,62	1,45	1,33	1,22	1,13
$CH_3CH_2CH_2CH_2...OH$	1,27	1,26	1,13	1,00	0,89	0,79	0,73	0,66	0,61
Поправки к S из-за торможения вращения									
$CH_3...CH_2CH_2CH_2OH$	1,17	1,17	0,90	0,69	0,54	0,38	0,34	0,29	0,23
$CH_3CH_2...CH_2CH_2OH$	1,43	1,43	1,05	0,78	0,60	0,47	0,38	0,31	0,25
$CH_3CH_2CH_2...CH_2OH$	1,42	1,42	1,04	0,78	0,60	0,47	0,38	0,31	0,25
$CH_3CH_2CH_2CH_2...OH$	0,09	0,88	0,57	0,36	0,32	0,24	0,19	0,16	0,13
$\frac{H-H_0}{T}$ полн.	17,81	17,88	21,83	25,59	28,92	31,96	34,69	37,11	39,40
$-\frac{F-H_0}{T}$ полн.	71,61	71,71	77,37	82,69	87,63	92,32	96,70	100,93	104,97
S полн.	89,42	89,59	99,20	108,28	116,55	124,28	131,39	138,05	144,37
$H-H_0$	5310	5360	8730	12790	17350	22370	27750	33400	39400
$-(F-H_0)$	21350	21510	30950	41340	52580	64620	77360	90840	10400
H	—55730	—55680	—52310	—48250	—43690	—38670	—33290	—27640	—21640
$-F$	82390	82550	91990	102380	113620	125660	138400	151880	166010
$\Delta H_{обр}$	—67890	—67920	—69370	—70450	—71260	—71820	—72190	—72440	—72470
$\Delta F_{обр}$	—39080	—38900	—29000	—18780	—8370	+2170	+12810	+23460	+34110
Этиленгликоль									
$\frac{H-H_0}{T}$ (пост. + вр. + св. вн. вр.)	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96
$-\frac{F-H_0}{T}$ (то же)	65,56	65,62	68,77	71,21	73,20	74,89	76,34	77,63	78,78
S » »	76,52	76,58	79,73	82,17	84,16	85,85	87,30	88,59	89,74

$\frac{H-H_0}{T}$ колеб.	2,87	2,93	4,92	7,95	8,93	10,64	12,27	13,77	15,10
$\frac{F-H_0}{T}$ колеб.	1,13	1,16	2,26	3,58	5,16	6,72	8,09	9,63	11,08
S колеб.	4,00	4,09	7,18	11,53	14,09	17,36	20,36	23,40	26,18
Поправки к $\frac{F-H_0}{T}$ из-за торможения вращения									
$HOCH_2...CH_2OH$	2,26	2,25	1,99	1,78	1,60	1,43	1,31	1,20	1,11
$HOCH_2CH_2...OH$ (два волчка)	2,53	2,50	2,24	2,00	1,78	1,60	1,44	1,31	1,22
Поправки к S из-за торможения вращения									
$HOCH_2...CH_2OH$	1,42	1,42	1,04	0,78	0,60	0,47	0,37	0,31	0,25
$HOCH_2CH_2...OH$ (два волчка)	1,77	1,76	1,15	0,72	0,64	0,48	0,37	0,31	0,26
$\frac{H-H_0}{T}$ полн.	15,43	15,46	17,92	21,19	22,03	23,68	25,24	26,62	27,88
$-\frac{F-H_0}{T}$ полн.	61,90	62,03	66,80	71,01	74,98	78,58	81,68	84,75	87,53
S полн.	77,33	77,49	84,72	92,20	97,01	102,26	106,92	111,37	115,41
$H-H_0$	4600	4640	7170	10595	13220	16580	20190	23960	27880
$-(F-H_0)$	18460	18610	26720	35500	44990	55010	65340	76270	87530
H	—86460	—86420	—83890	—80465	—77840	—74480	—70870	—67100	—63180
F	109520	109670	117780	126650	136050	146070	156400	167330	178590
$\Delta H_{обр}$	—95100	—95120	—95880	—95920	—96900	—97260	—97480	—97630	—97700
$\Delta F_{обр}$	—74820	—74700	—67770	—60740	—53530	—46320	—38890	—31570	—24140
Реакция $CH_2-CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_2OHCH_2OH$ (O)									
ΔH	—25120	—25120	—24720	—23770	—23630	—23290	—23000	—22740	
$-\Delta F$	—17394	—17350	—14820	—12463	—10104	—5512	—3325	—1065	
$\lg K_p$	—12,75	—12,64	—8,10	—4,45	—3,68	—1,51	—0,81	—0,23	

окиси этилена по данным И. Н. Годнева [1] (с учетом теплоты сгорания газообразной окиси этилена, равной 312,55 ккал/моль).

Выводы

Вычислены термодинамические функции пропилового и бутилового спиртов и этиленгликоля.

Поступила
27.XI 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Годнев, Диссертация, Физ. хим. ин-т им. Карпова, 1948.
2. Pitzer, Journ. Chem. Phys., **14**, 289, 1946.
3. Pitzer, Gwinn, Journ. Chem. Phys., **10**, 428, 1942.
4. Rossini, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 13, 189, 1934.
5. Parks, West, Maylor, Fujii, McClaine, Journ. Amer. Chem. Soc., **68**, 2524, 1946; Gallalaugher, Hibbert ibid. 59, 2521, 1937.
6. Kilpatrick, Pitzer, Journ. Nat. Res. Bur. Stand., **37**, 163, 1946.
7. Brickwedde, Moskow, Aston, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., **37**, 263, 1946.

О КИНЕТИКЕ СИНТЕЗА АММИАКА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА ИЛИ ВОДЯНОГО ПАРА

С. Л. Киперман

Как известно, в процессе синтеза аммиака небольшие количества кислор да или водяного пара вызывают отравление катализатора. После удаления яда первоначальная активность вновь восстанавливается [1—4]. Аналогичный эффект вызывает и окись углерода [1, 3]. При отравлении связываются активные атомы поверхности катализатора [2, 5].

П. В. Усачев с сотрудниками [6] наблюдал кратковременное возрастание содержания аммиака в азото-водородной смеси, проходящей над катализатором, при введении кислородсодержащего яда. Объяснение этого эффекта, данное М. И. Темкиным [7, 8], было подтверждено опытами Н. М. Морозова и М. Я. Кагана [3].

Эммет и Брунауэр [9] показали, что при отравлении выход аммиака обратно пропорционален корню квадратному из концентрации водяного пара.

Кинетика синтеза аммиака изучена в ряде работ [8, 10—14], которые, однако, не касаются закономерностей, связанных с отравлением катализатора.

Ниже рассмотрен механизм реакции синтеза аммиака при отравлении катализатора кислородом, водяным паром или окисью углерода.

Механизм реакции и кинетическое уравнение

Обратимое отравление железного катализатора синтеза аммиака достигается при введении в азото-водородную смесь незначительных количеств кислорода или водяного пара (порядка 0,1—1%). Такие количества недостаточны для образования фазы окислов железа в результате взаимодействия с катализатором в избытке водорода при высоких температурах. При этом образуется слой адсорбированного кислорода на железе, реагирующий с водородом. Процессы, происходящие при отравлении кислородом, могут быть схематически изображены следующим образом:

$$^1/_2O_2\ (\text{газ}) = O_{(\text{адс})}. \tag{1}$$

$$O_{(\text{адс})} + H_{2(\text{газ})} = H_2O_{(\text{газ})} \tag{2}$$

(адсорбция водорода на железе при высоких температурах невелика [15, 16]).

Стадию (2) будем считать быстрой, т. е. рассматривать ее как равновесную по отношению к другим медленным стадиям.

Если вместо кислорода в реакционную смесь вводятся водяные пары или окись углерода, то при высоких температурах в присутствии железного катализатора имеют место реакции:

$$H_2O_{(\text{газ})} = O_{(\text{адс})} + H_{2(\text{газ})} \tag{3}$$

или

$$CO_{(\text{газ})} + 3H_{2(\text{газ})} = CH_{4(\text{газ})} + H_2O_{(\text{газ})} \tag{4}$$

(образующаяся вода вступает в реакцию (3)).

Таким образом введение в азото-водородную смесь небольших количеств кислородсодержащего яда (в дальнейшем под этим термином будем понимать кислород, воду или окись углерода) приводит к адсорбции кислорода на железном катализаторе и установлению равновесия (2).

Примем, что при наличии кислородсодержащего яда скорость синтеза аммиака определяется скоростью химической адсорбции азота на катализаторе, так же, как и в отсутствии яда:

$$^1/_2\ N_{2(газ)} = N_{(адс)}. \tag{5}$$

По отношению к этой стадии гидрирование адсорбированного азота

$$N_{(адс)} + {}^3/_2 H_{2(газ)} = NH_{3(газ)}, \tag{6}$$

а также стадию (2), рассматриваем как равновесные.

Соответственно принимаем, что скорость обратной реакции — разложения аммиака при наличии кислородсодержащего яда — лимитируется скоростью десорбции азота с поверхности катализатора, частично покрытой кислородом. Количество адсорбированных азота и кислорода определяется равновесиями (6) и соответственно (2). Б. П. Брунс рассчитывал таким путем изотермы адсорбции кислорода [17].

Для получения уравнения кинетики синтеза аммиака в присутствии кислородсодержащего яда необходимо рассмотреть адсорбцию азота на катализаторе при наличии на его поверхности кислорода.

Примем, что азот и кислород адсорбируются в виде атомов и что поверхность катализатора равномерно неоднородна [18, 19].

Каждое место поверхности характеризуется значением энергии связи X с атомом азота и энергии связи Y с атомом кислорода, определяющих величины теплот адсорбции азота ε и соответственно кислорода λ. При некотором равновесном заполнении поверхности азотом и кислородом существуют определенные значения летучести адсорбированного азота p и летучести адсорбированного кислорода p_1 — одни и те же для всех мест поверхности. Вероятность ψ_i того, что места i-го сорта свободны от азота и кислорода, выражается соотношением Лэнгмюра:

$$\psi_i = \frac{1}{1 + (p/b_i)^{1/2} + (p_1/l_i)^{1/2}}. \tag{7}$$

Здесь b_i и l_i — обратные коэффициенты адсорбции на местах i-го сорта, экспоненциально связанные с теплотами адсорбции ε_i и соответственно λ_i,

$$b_i = Be^{-\varepsilon_i/RT}, \tag{8}$$

$$l_i = L'e^{-\lambda_i/RT}. \tag{9}$$

(B и L' — постоянные).

Вероятность σ_i того, что места i-го сорта покрыты азотом при наличии на поверхности кислорода, выражается по Лэнгмюру следующим образом:

$$\sigma_i = \frac{(p/b_i)^{1/2}}{1 + (p/b_i)^{1/2} + (p_1/l_i)^{1/2}}. \tag{10}$$

Будем считать, что азот и кислород занимают в совокупности почти всю поверхность катализатора. Тогда, пренебрегая единицей в знаменателе уравнений (7) и (10) и деля числитель и знаменатель на $(p_1/l_i)^{1/2}$, имеем

$$\psi_i \approx \frac{1 \Big/ \left(\frac{p_1}{l_i}\right)^{1/2}}{1 + \left(\frac{p}{b_i} \Big/ \frac{p_1}{l_i}\right)^{1/2}}, \tag{11}$$

$$\sigma_i \approx \frac{\left(\frac{p}{b_i} \Big/ \frac{p_1}{l_i}\right)^{1/2}}{1 + \left(\frac{p}{b_i} \Big/ \frac{p_1}{l_i}\right)^{1/2}}. \tag{12}$$

В случае равномерно неоднородной поверхности, если места поверхности мысленно расположить в порядке убывающей адсорбционной способности и в зависимости от этого характеризовать каждое место параметром s $(0 \leqslant s \leqslant 1)$, то величины b_i и l_i будут меняться по следующему закону [18]

$$b_i = b_0 e^{fs}, \tag{13}$$

$$l_i = l_0 e^{f_1 s'}, \tag{14}$$

где f и f_1 — постоянные, пропорциональные разности теплот адсорбции на местах максимальной и минимальной адсорбционной способностью и обратно пропорциональные температуре, а b_0 и l_0 — значения b_i и l_i, отвечающие местам с максимальной теплотой адсорбции азота ε_0 и соответственно кислорода λ_0.

Скорость адсорбции азота ν на данной паре мест i и i', характеризующихся параметрами s и s', выражается уравнением:

$$\nu = k_{\text{адс}} P_{N_2} \psi_i \psi_i', \tag{15}$$

где P_{N_2} — парциальное давление адсорбирующегося азота, $k_{\text{адс}}$ — константа скорости адсорбции. Соответственно, скорость десорбции азота Ω с данной пары мест i и i' выражается уравнением:

$$\Omega = k_{\text{дес}} \sigma_i \sigma_{i'}, \tag{16}$$

где $k_{\text{дес}}$ — константа скорости десорбции.

Теория скорости процессов на неоднородных поверхностях постулирует, что константы $k_{\text{адс}}$ и $k_{\text{дес}}$ связаны с равновесными величинами b_i степенным соотношением [18, 10]

$$k_{\text{адс}} = G (b_i b_{i'})^{\alpha/2}, \tag{17}$$

$$k_{\text{дес}} = G (b_i b_{i'})^{\beta/2}, \tag{18}$$

(G, α и β — постоянные, $\alpha + \beta = 1$, b_i и $b_{i'}$ — значения величины b для пары мест i и i').

Если неоднородность поверхности значительна, существует область летучестей адсорбированного азота, в которой выполняется неравенство:

$$b_0 \ll p \ll b_1, \tag{19}$$

где b_1 — значение b_i, отвечающее местам с минимальной теплотой адсорбции азота λ_1. Эта область называется областью средних заполнений [18] и для нее можно приближенно считать, что при $s = 0$ $p/b_0 \approx \infty$, а при $s = 1$ $p/b_1 \approx 0$. Интегрируя уравнения (15), (16), учитывая уравнения (11) — (14), (17) и (18), получаем для области средних заполнений уравнения:

$$v = \frac{4\pi^2 G b_0^{\alpha'-\alpha} l_0^{\beta'} P_{N_2}}{\sin^2 \alpha' \pi (f - f_1)^2 p^{\alpha'} p_1^{\beta'}}, \tag{20}$$

$$w = \frac{4\pi^2 G b_0^{\beta-\beta'} l_0^{\beta'} p^{\beta'}}{\sin^2 \beta' \pi (f - f_1)^2 p_1^{\beta'}}, \tag{21}$$

где v — скорость адсорбции азота на равномерно-неоднородной поверхности, w — скорость десорбции азота, α' и β' — постоянные, связанные с α и β соотношениями:

$$\alpha' = \frac{\alpha f - f_1}{f - f_1}, \tag{22}$$

$$\beta' = \frac{\beta f}{f - f_1}. \tag{23}$$

Для перехода от уравнений (20) и (21) к уравнению кинетики синтеза аммиака при наличии кислородсодержащего яда выражаем летучести адсорбированных азота и

кислорода через парциальные давления компонентов газовой смеси, участвующих в равновесиях (6) и (2):

$$p = K^{-2} \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}}, \tag{24}$$

$$p_1 = K_1^{-2} \frac{P^2_{H_2O}}{P^2_{H_2}}, \tag{25}$$

где K — константа равновесия

$$^1/_2\, N_{2(газ)} + {}^3/_2\, H_{2(газ)} = NH_{3(газ)} \tag{26}$$

и K_1 — константа равновесия

$$^1/_2\, O_{2(газ)} + H_{2(газ)} = H_2O_{(газ)}. \tag{27*}$$

Учитывая, что суммарная скорость процесса ω' является разностью скоростей прямой v и обратной реакции w, имеем

$$\omega' = k_1' \frac{P_{N_2} P^{3\alpha'+2\beta'}_{H_2}}{P^{2\alpha'}_{NH_3} P^{2\beta'}_{H_2O}} - k_2' \frac{P^{2\beta'}_{NH_3}}{P^{\beta'}_{H_2} P^{2\beta'}_{H_2O}}, \tag{28}$$

где k_1' и k_2' — постоянные, значения которых вытекают из уравнений (20), (21), (24) и (25):

$$k_1' = \frac{4\pi^2 G b_0^{\alpha'-\alpha} l_0^{\beta'} K^{2\alpha'} K_1^{2\beta'}}{\sin^2 \alpha' \pi\, (f - f_1)^2}, \tag{29}$$

$$k_2' = \frac{4\pi^2 G b_0^{\alpha'-\alpha} l_0^{\beta'} K_1^{2\beta'}}{\sin^2 \beta' \pi\, (f - f_1)^2 K^{2\beta'}}. \tag{30}$$

Так как на железном катализаторе адсорбция кислорода значительно превышает адсорбцию азота (это видно из сопоставления данных Биба и Стевенса [21] с данными Эммета и Брунауэра [22]), будем далее приближенно считать, что кислород в присутствии азота адсорбируется на всех местах одинаково сильно, т. е. $f_1 \approx 0$. Тогда $\alpha \approx \alpha'$ и $\beta \approx \beta'$. Для железного катализатора в большинстве случаев $\alpha = 0{,}5$ [8, 10, 12]. Учитывая это, получаем окончательно уравнение кинетики синтеза аммиака в присутствии кислородсодержащего яда:

$$\omega' = k_1' \frac{P_{N_2} P^{2,5}_{H_2}}{P_{NH_3} P_{H_2O}} - k_2' \frac{P_{NH_3}}{P^{0,5}_{H_2} P_{H_2O}}, \tag{31}$$

где константы k_1' и k_2' связаны соотношением

$$\frac{k_1'}{k_2'} = K^{-2}. \tag{32}$$

Анализ кинетического уравнения

Решая уравнение (31) на максимум, получаем, что оптимальный состав газовой смеси вдали от равновесия отвечает соотношению $P_{H_2} : P_N = 2{,}5$, в то время как в отсутствии яда это соотношение равно 1,5 [8]. Оптимальная температура скорости синтеза аммиака при введении кислород-

* Поскольку адсорбционно-химическое равновесие (2) комбинируется с реакцией (1), летучесть адсорбированного кислорода, участвующего в обеих реакциях, может быть выражена при помощи константы равновесия (27). Подробно такие адсорбционно-химические равновесия рассмотрены в [20].

одержащего яда определяется значением константы равновесия (26), ля которого выполняется условие:

$$\frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{0,5}P_{H_2}^{1,5}}\sqrt{\frac{E'}{A'}}=K \tag{33}$$

E' и A' — энергия активации синтеза и соответственно разложения ам-иака). Это же условие имеет место в отсутствии яда [8]. Из соотноше-ия (33) следует, что, чем меньше содержание аммиака в газовой смеси, ем меньше значение константы равновесия, определяющее оптимальную. емпературу. Так как K снижается с повышением температуры, умень-ение содержания аммиака в газе ведет к росту оптимальной температуры. ри введении яда уменьшается выход аммиака, а следовательно, опти-альная температура должна возрастать.

Интегрирование уравнения (31) для постоянного давления, близкого атмосферному (когда выходы аммиака незначительны и можно пренебречь изменением объема при реакции), приводит к выражению:

$$k'=-{}^1/_2\,P^{1,5}\Gamma^{0,5}z_1V\ln(1-x^2), \tag{34}$$

де $\Gamma=P_{H_2}/0{,}75P$ *, $x=P_{NH_3}/(P_{NH_3})_{равновесн}$, z_1 — молярная доля водя-ого пара, V — объемная скорость,

$$k'=\frac{273\varphi Pk_2'}{0{,}75^{0,5}TP_0} \tag{35}$$

P — общее давление, $P_0=1$ ат, φ — доля свободного объема катали-атора).

В отсутствии яда интегрирование уравнения кинетики синтеза аммиака

$$\omega=k_1\frac{P_{N_2}P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}}-k_2\frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}} \tag{36}$$

ри указанных условиях приводит к выражению [8]

$$k=-\frac{1}{2}P^{0,5}\Gamma^{1,5}V\ln(1-x^2). \tag{37}$$

Для повышенных давлений, когда выходы аммиака значительны и изме-ением объема при реакции пренебречь нельзя, как указывалось, ранее [10], корость реакции $\omega'=\frac{P}{(1+z)^2}\frac{dz}{dt}$, где z — молярная доля аммиака.

Интегрирование уравнения (31) при $\Gamma=1$ приводит тогда к выражению:

$$k'=P^{0,5}z_1V_z(1+z)I(z), \tag{38}$$

де

$$I(z)=\int_0^z\frac{z(1-z)^{1,5}dz}{(1+z)^3\{L^2(1-z)^4-z^2\}}, \tag{39}$$

ричем

$$L=\frac{z_{равновесн}}{(1-z_{равновесн})^2}, \tag{40}$$

V_z — объемная скорость газовой смеси после прохождения катализатора.

Интеграл $I(z)$ проще всего вычисляется по приближенной формуле М. И. Тем-ина [13], хорошо выполняющейся для $z\leqslant 0{,}2$.

* В предыдущих статьях эта величина обозначалась через γ.

Если реакция протекает вдали от равновесия, т. е. $x \ll 1$, то разлагая в уравнении (34) $\ln(1-x^2)$ в ряд, ограничиваясь первым членом при постоянных V и P, имеем

$$x^2 z_1 = \text{const} \tag{41}$$

или

$$P^2_{NH_3} P_{H_2O} = \text{const} \tag{42}$$

— соотношение найденное экспериментально Эмметом и Брунауэром [9]. Оно может быть получено непосредственно интегрированием уравнения (31) если пренебречь обратной реакцией.

Выражение для кажущейся энергии активации разложения аммиака A' при наличии кислородсодержащего яда может быть получено из температурной зависимости константы k' при помощи уравнений (35) и (30)

$$A' = A_a^0 + 0{,}5\varepsilon_0 + 0{,}5\lambda_0 + Q - Q_1 + 2RT, \tag{43}$$

где A_a^0 — энергия активации адсорбции азота на местах, отвечающих максимальной теплоте адсорбции, Q и Q_1 — величины тепловых эффектов реакций (26) и (27).

Сопоставляя это выражение с выражением для энергии активации разложения аммиака в отсутствии яда [8, 10]:

$$A = A_a^0 + 0{,}5\varepsilon_0 + Q + 2RT, \tag{44}$$

мы имеем

$$A' = A + 0{,}5\lambda_0 - Q_1. \tag{45}$$

Из работы Биба и Стевенса [21] следует, что дифференциальные теплоты химической адсорбции кислорода на дважды промотированном железном катализаторе синтеза аммиака уменьшаются от ~ 116 ккал при адсорбции 0,1 см³ O_2 на 1 г катализатора до ~ 85 ккал при адсорбции 0,4 м³ O_2. Очевидно, λ_0 больше 116 ккал. Учитывая, что $Q_1 = 58$ ккал можно сделать вывод, что $A' \geqslant A$.

Сопоставление уравнений кинетики аммиака при наличии кислородсодержащего яда и в его отсутствие показывает что численные значения констант скорости k' и соответственно k должны различаться множителем

$$\frac{k'}{k} = K_1 l_0^{0.5}. \tag{46}$$

Изменение порядка реакции синтеза аммиака при отравлении

Сопоставление уравнений (31) и (36) показывает, что при введении кислородсодержащего яда порядок реакции синтеза аммиака по азоту и аммиаку не меняется. Это справедливо, если содержание аммиака в газе не очень сильно снижается от введения яда, и, в свою очередь, адсорбция азота отвечает все еще области средних заполнений поверхности. Введение же значительных количеств яда резко снижает адсорбцию азота, так что она уже отвечает области малых заполнений поверхности, для которой уравнение (31) неприменимо. Таким образом. введение значительных количеств яда должно вести к изменению порядка реакции синтеза аммиака вследствие изменения степени заполнения поверхности азотом.

Изменение порядка реакции в отсутствии яда было предсказано [10] и наблюдалось на опыте [14, 23]. Для области малых заполнений поверхности азотом вместо уравнений (11) и (12) имеем

$$\psi_i \approx \left(\frac{l_i}{p_1}\right)^{1/2}, \tag{47}$$

$$\sigma_i \approx \left(\frac{p / b_i}{p_1 / l_i}\right)^{1/2}. \tag{48}$$

Подставляя эти соотношения в уравнения (15) и (16) и интегрируя их с учетом соотношений (17) и (18), получаем выражения для скорости адсорбции и десорбции азота. Путем, аналогичным описанному, приходим к уравнению кинетики синтеза аммиака для области малых заполнений поверхности азотом при наличии кислородсодержащего яда:

$$\omega' = k_1'' \frac{P_{N_2} P^2_{H_2}}{P^2_{H_2O}} - k_2'' \frac{P^2_{NH_3}}{P_{H_2} P^2_{H_2O}}, \tag{49}$$

где

$$k_1'' = \frac{4Gb_0^{-\alpha} l_0 \left(e^{(\alpha f - f_1)/2}\right) k_1^2}{(\alpha f - f_1)^2} \tag{50}$$

и $k_2'' = k_1'' / K^2$.

Вторым членом правой части уравнения (49) можно пренебречь. Как видно, скорость реакции в данном случае не должна зависеть от парциального давления аммиака. Интегрирование этого уравнения приводит тогда при $P = \text{const}$ к выражению:

$$k'' = x\Gamma V z_1, \tag{51}$$

где

$$k'' = \frac{273\ \varphi k_1'' (P_{NH_3})_{\text{равновесн}}}{0{,}75\ P^2 K^2 P_0 T}. \tag{52}$$

Оптимальный состав смеси в данном случае, как нетрудно видеть,

$$(P_{H_2} : P_{N_2})_{\text{опт}} = 2.$$

Кажущаяся энергия активации синтеза аммиака E'', полученная из температурной зависимости $k''T$, выражается следующим образом:

$$E'' \approx A_a + \lambda_0 - 2Q_1, \tag{53}$$

отличаясь от соответствующей величины при отсутствии яда [10] на $\lambda_0 - 2Q_1$.

Влияние давления на кинетику синтеза аммиака в присутствии кислородсодержащего яда

Кинетика синтеза аммиака при высоких давлениях в осутствии яда подробно рассмотрена М. И. Темкиным [13]. Им дано уравнение скорости реакции:

$$\omega = \left\{ k_1^0 P_{N_2} \left[\frac{(P^*_{H_2})^3}{(P^*_{NH_3})^2} \right]^{\alpha} - k_2^0 \left[\frac{(P^*_{NH_3})^2}{(P^*_{H_2})^3} \right]^{\beta} \right\} e^{-(\overline{V}_a - \alpha \overline{V}_s)P/RT} \tag{54}$$

где $P^*_{H_2}$, $P^*_{N_2}$, $P^*_{NH_3}$ — летучести компонентов газовой смеси, k_1^0 и k_2^0 — константы, не зависящие от давления, $\overline{V}_s$ и $\overline{V}_a$ — парциальные молярные объемы адсорбированного азота и соответственно активированного комплекса.

Рассмотрим попрежнему систему, состоящую из азота, водорода, аммиака и водяного пара над катализатором, на котором адсорбированы азот и кислород. Обозначим через $\overline{V}_s$ и $\overline{W}_s$ парциальные молярные объемы адсорбированных азота и кислорода при их совместной адсорбции. Они в общем случае не равны соответствующим величинам при адсорбции чистого азота или кислорода.

М. И. Темкин показал [13], что константа b в уравнении изотермы адсорбции зависит от давления следующим образом:

$$b = b^0 e^{\overline{V}_s P/RT}, \tag{55}$$

где b^0 — предельное значение b при $P = 0$ (при давлениях порядка 1 ат практически $b = b^0$). При этом пренебрегается сжимаемостью адсорбированного азота, т. е. $\overline{V}_s$ не зависит от давления. Аналогично будет зависеть от давления константа l в уравнениях (7) или (10):

$$l = l^0 e^{\overline{W}_s P/RT}, \tag{56}$$

если также пренебречь сжимаемостью адсорбированного кислорода. М. И. Темкин принял, что $\overline{V}_s$ не меняется при переходе от одних мест неоднородной поверхности к другим; для равномерно неоднородной поверхности из уравнения (13) тогда получается

$$b_i = b_0^0 e^{(\overline{V}_s P/RT)+f_s}, \tag{57}$$

где b_0^0 — значение b_0 при $P = 0$.

Аналогично, распространяя эти предположения на случай адсорбции кислорода, имеем

$$l_i = l_0^0 e^{(\overline{W}_s P/RT)+f_{1s}}, \tag{58}$$

где l_0^0 — значение l_0 при $P = 0$.

Вместо уравнений (7) и (10) для высоких давлений мы имеем

$$\psi_i \approx \frac{\left(1 \Big/ \frac{p_1}{l_i^0}\right)^{1/2} e^{\overline{W}_s P/2RT}}{1 + \left(\frac{p}{b_i^0} \Big/ \frac{p_1}{l_i^0}\right)^{1/2} e^{-(\overline{V}_s - \overline{W}_s)P/2RT}}. \tag{59}$$

$$\sigma_i \approx \frac{\left(\frac{p}{b_i^0} \Big/ \frac{p_1}{b_i^0}\right)^{1/2} e^{-(\overline{V}_s - \overline{W}_s)P/2RT}}{1 + \left(\frac{p}{b_i^0} \Big/ \frac{p_1}{l_i^0}\right)^{1/2} e^{-(\overline{V}_s - \overline{W}_s)P/2RT}} \tag{60}$$

Здесь, как и ранее, p и p_1 обозначают летучести адсорбированных азота и, соответственно, кислорода.

Зависимость констант скорости адсорбции и десорбции азота от давления выражается по М. И. Темкину [13] следующим образом:

$$(k_{\text{адс}})_0 = (k_{\text{адс}}^0)_0 e^{-\overline{V}_a P/RT}, \tag{61}$$

$$(k_{\text{дес}})_0 = (k_{\text{дес}}^0)_0 e^{-(\overline{V}_a - \overline{V}_s)P/RT}, \tag{62}$$

где $(k_{\text{адс}})_0$ и $(k_{\text{дес}})_0$ — значения $k_{\text{адс}}$ и, соответственно, $k_{\text{дес}}$ при $s = 0$, $(k_{\text{адс}}^0)_0$ и $(k_{\text{дес}}^0)_0$ — значения $(k_{\text{адс}})_0$ и, соответственно, $(k_{\text{дес}})_0$ при $P = 0$. При этом предполагается, что $\overline{V}_a$ не меняется на различных местах поверхности, т. е. не зависит от s.

Подставляя в уравнения (15) и (16) соответствующие величины из уравнений (59) и (60), учитывая соотношения (17) и (18), заменяя P_{N_2} на $P^*_{N_2}$ и интегрируя для области средних заполнений, получаем выражения для скорости адсорбции и десорбции азота в присутствии кислорода на поверхности при высоких давлениях:

$$v' = \frac{4\pi^2 G \left(b_0^0\right)^{\alpha'-\alpha} \left(l_0^0\right)^{\beta'} P^*_{N_2}}{\sin^2 \alpha'\pi \; (f - f_1)^2 \, p^{\alpha'} \cdot p_1^{\beta'}} e^{-(V_a - \alpha' \overline{V}_s - \beta' W_s)P/RT} \tag{63}$$

$$w' = \frac{4\pi^2 G \left(b_0^0\right)^{\beta-\beta'} \left(l_0^0\right)^{\beta'} p^{\beta'}}{\sin^2 \beta'\pi \cdot (f - f_1)^2 \, p_1^{\beta'}} e^{-(V_a - \alpha' \overline{V}_s - \beta' \overline{W}_s)P/RT}. \tag{64}$$

Подставляя вместо p и p_1 соответствующие выражения из уравнений (24) и (25) в которых парциальные давления газов заменены на летучести, получаем окончательно уравнение кинетики при высоких давлениях, полагая, как и раньше, $\alpha = \alpha' = \beta = \beta' = 0{,}5$:

$$\omega' = \left\{ \overline{k}_1^0 \frac{P^*_{N_2} \left(P^*_{H_2}\right)^{2,5}}{P^*_{NH_3} P^*_{H_2O}} - \overline{k}_2^0 \frac{P^*_{NH_3}}{\left(P^*_{H_2}\right)^{0,5} P^*_{H_2O}} \right\} e^{-(V_a - 0,5 \overline{V}_s - 0,5 \overline{W}_s)P/RT} \tag{65}$$

где константы $\overline{k_1^0}$ и $\overline{k_2^0}$ не зависят от давления и совпадают с величинами k_1' и k_2' из уравнения (31), определяемыми при низких давлениях.

Это уравнение можно переписать следующим образом:

$$\omega' = k_1^0\, e^{-\left(\overline{V}_a - 0{,}5\,\overline{V}_s - 0{,}5\,\overline{W}_s\right) P\,/\,RT}\, \gamma_{N_2} \frac{\gamma_{H_2}^{2,5}}{\gamma_{NH_3}\,\gamma_{H_2O}} \cdot \frac{P_{N_2}\,P_{H_2}^{2,5}}{P_{NH_3}\,P_{H_2O}} -$$

$$- \overline{k_2^0}\, e^{-\left(\overline{V}_a - 0{,}5\,\overline{V}_s - 0{,}5\,\overline{W}_s\right) P\,/\,RT}\, \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{0,5}\,\gamma_{H_2O}} \cdot \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{0,5}\,P_{H_2O}}, \qquad (66)$$

где γ_{N_2}, γ_{H_2}, γ_{NH_3} и γ_{H_2O} — коэффициенты активности компонентов газовой смеси.

Константа скорости k', вычисляемая по уравнению (38) для высоких давлений, включает в себя таким образом множитель

$$\frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{0,5}\,\gamma_{H_2O}}\, e^{-\left(\overline{V}_a - 0{,}5\,\overline{V}_s - 0{,}5\,\overline{W}_s\right) P\,/\,RT}.$$

М. И. Темкин [13] принял, что в первом приближении V_a и V_s равны молярному объему азота в твердом состоянии (27 см³). Примем также, кроме того, что $\overline{W}_s$ равно молярному объему кислорода в твердом состоянии (~25 см³ при —227° С).

Для приближенной оценки множителя $\frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{0,5}\,\gamma_{H_2O}}$ примем, что γ_{H_2O} равен коэффициенту активности чистого водяного пара. Для системы азот — водород — аммиак справедливость аналогичного допущения для γ_{N_2}, γ_{H_2} и γ_{NH_3} была показана Ньютоном и Доджем [24] и использована М. И. Темкиным при вычислении множителя $\gamma_{NH_3}/\gamma_{H_2}^{1,5}$. Находя значение γ_{H_2O} по графику Ньютона [25] для $T = 723$ и $P = 100$ ат, равное 0,90, а также $\gamma_{NH_3}/\gamma_{H_2}^{0,5} = 0{,}91$ и $\gamma_{H_2} = 1{,}09$, получаем, что множитель

$$e^{-\left(\overline{V}_a - 0{,}5\,\overline{V}_s - 0{,}5\,\overline{W}_s\right) P\,/\,RT}\, \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{0,5}\,\gamma_{H_2O}} \approx 1{,}02.$$

Следовательно, нет оснований ожидать заметного изменения константы скорости k' под влиянием давления при переходе от 1 к 100 ат.

В выражении для кажущейся энергии активации разложения аммиака, данном ранее, при высоких давлениях появляется член $(V_a - 0{,}5\,V_s - 0{,}5\,\overline{W}_s)\,P$ [если скорость реакции отвечает уравнению (31)]. Эта величина невелика; так, при 100 ат она равна ~2 кал, поэтому, практически энергия активации с повышением давления меняться не должна.

На первый взгляд кажется, что можно ожидать изменения порядка реакции также и вследствие влияния давления на адсорбционное равновесие азота. Так, поскольку константа b зависит от P по уравнению (55), ее изменение могло бы привести к нарушению неравенства (19), обуславливающего протекание реакции в области средних заполнений поверхности азотом. Как было показано М. И. Темкиным и автором [10], в отсутствии отравления, для перехода реакции синтеза аммиака в область малых заполнений поверхности азотом должно быть реализовано неравенство:

$$2\lg x + \frac{\varepsilon_0}{4{,}6\,T} + \lg P_{N_2} - \lg B < 0, \qquad (67)$$

полученное из условия $\ln \frac{p}{b_0} < 0$ [в уравнении (67) x, как и ранее, — относительный выход аммиака, B — постоянная из уравнения (8)].

Учитывая зависимость величины b, а следовательно, и B от давления [b и B связаны соотношением (8), а теплота адсорбции от давления не зависит], по уравнению (55), вместо неравенства (67) получаем

$$2\lg x + \frac{\varepsilon_0}{4{,}6\,T} - \lg B^0 - \frac{V_s\,P}{4{,}6\,T} + \lg P^*_{N_2} < 0, \qquad (68)$$

где B^0 — значение B, не зависящее от давления (при $P = 1$ ат $B^0 = B$).

Неравенства (67) и (68) различаются на величину $\overline{V}_s P / 4{,}6\,T$, которая мала. Так, при 100 ат и $T = 723$, принимая попрежнему $\overline{V}_s = 27$ см³, имеем $\overline{V}_s P / 4{,}6\,T \approx 0{,}02$. Неравенство (68) может быть, следовательно, реализовано, благодаря уменьшению x (вследствие увеличения количества яда, увеличения объемной скорости или снижения температуры), но не за счет члена $\overline{V}_s P / 4{,}6\,T$. В случае больших количеств яда реакция при высоких давлениях должна протекать в области малых покрытий поверхности азотом, для которой легко получить следующее уравнение кинетики:

$$\omega' = \left\{ k_{\mathrm{I}}^0 \frac{P^*_{\mathrm{N_2}} \left(P^*_{\mathrm{H_2}}\right)^2}{\left(P^*_{\mathrm{H_2O}}\right)^2} - k_{\mathrm{II}}^0 \frac{\left(P^*_{\mathrm{NH_3}}\right)}{P^*_{\mathrm{H_2}} \left(P^*_{\mathrm{H_2O}}\right)^2} \right\} e^{-\left(\overline{V}_a - \overline{W}_s\right) P / RT}, \qquad (69)$$

где k_{I}^0 и k_{II}^0 не зависят от давления и совпадают при низких давлениях с константами k''_{I} и k''_{II} уравнения (49).

Энергия активации синтеза аммиака в области малых заполнений поверхности азотом при высоких давлениях отличается от энергии активации при низких давлениях на величину $(\overline{V}_a - \overline{W}_s) P$, которая весьма мала.

Расчет экспериментальных данных

Ниже приведены литературные данные по синтезу аммиака в присутствии водяного пара и константы скорости k', рассчитанные по уравнениями (34) (для 1 ат) и (38) (для 31,6 и 100 ат). Следует учитывать ограниченный характер данных, при получении которых не было специального контроля над постоянством активности катализатора, в частности, при переходе к высоким давлениям.

Таблица 1

Кинетика синтеза NH_3 на Fe в присутствии H_2O по данным Эммета и Брунауэра [9] при 1 ат, 450°С и объемной скорости $V = 5000$ час⁻¹. Равновесный выход $NH_3 = 0{,}236\%$

Катализатор	% H_2O	Выход NH_3,%	k' по ур-нию (34)
921	0,04	0,205	1,4
921	0,08	0,170	1,4
921	0,16	0,120	1,2
921	0,32	0,093	1,4
921	0,48	0,075	1,3
922	0,08	0,110	0,49
922	0,32	0,060	0,53

Таблица 2

Кинетика синтеза NH_3 на Fe по данным Эмметта и Брунауэра [9] при 100 ат, 450°С и $V = 5000$ час⁻¹. Равновесный выход $NH_3 = 16{,}45\%$

Катализатор	% H_2O	$100z$	k' по ур-нию (38)
921	0,08	4,40	0,76
921	0,33	2,45	0,91
921	0,48	2,16	1,04
922	0,08	2,30	0,25
922	0,33	1,34	0,25
922	0,48	0,97	0,21

Таблица 3

Кинетика синтеза NH_3 на Fe в присутствии H_2O по данным Ларсона и Тура [1]

P, ат	Температура, °C	L	% H_2O	V, час$^{-1}$	$100z$	x	k' по ур-нию (38)
31,6	450	0,0737	0,04	5000	2,36	0,365	0,62
31,6	450	0,0737	0,04	10000	1,26	0,195	0,34
31,6	450	0,0737	0,04	20000	0,83	0,125	0,29
31,6	450	0,0737	0,04	40000	0,49	0,077	0,20
						Среднее	0,36
31,6	450	0,0737	0,10	5000	1,04	0,160	0,28
31,6	450	0,0737	0,10	10000	0,60	0,092	0,19
31,6	450	0,0737	0,10	20000	0,50	0,078	0,27
31,6	450	0,0737	0,10	40000	0,38	0,060	0,31
						Среднее	0,26
100	450	0,2352	0,08	5000	2,30	0,140	0,2
100	500	0,1295	0,08	5000	5,72	0,550	4,8
31,6	500	0,0407	0,04	5000	3,43	0,910*	—*
31,6	500	0,0407	0,04	10000	2,60	0,685	6,3
31,6	500	0,0407	0,04	20000	2,00	0,525	6,4
31,6	500	0,0407	0,04	40000	1,22	0,320	4,3
						Среднее для 31,6 ат	5,7
31,6	500	0,0407	0,10	5000	2,75	0,720	9,2
31,6	500	0,0407	0,10	10000	1,63	0,430	5,0
31,6	500	0,0407	0,10	20000	1,16	0,305	4,8
31,6	500	0,0407	0,10	40000	0,78	0,180	4,3
						Среднее	5,8

* Константа не вычислялась, так как выход NH_3 близок к равновесному.

Из таблиц видно, что при изменении объемной скорости или содержания H_2O в газе константы скорости сохраняют удовлетворительное постоянство. С изменением давления константы меняются незначительно (не более чем в два раза; небольшое изменение, повидимому, связано с колебанием активности катализатора).

Вычисление энергии активации разложения аммиака по данным табл. 3 для 100 ат, 450 и 500° С, объемной скорости 5000 час$^{-1}$, приводит к величине $A' = 72000$ кал.

Подставляя в уравнение (45) $A' = 72\,000$, $A = 42\,000$ [12], $Q_1 = 58\,000$, получаем $\lambda_0 = 176000$ кал. Эту величину используем для проверки соотношения (46). Следует учесть, однако, что незначительные колебания активности катализатора или ошибки в определении энергии активации могут сильно исказить искомые величины, поэтому существенен лишь их порядок.

Для проверки соотношения (46) вычислим величину k' при помощи значений k, l_0 и K_1, и сравним с опытной. Величину l_0 найдем при помощи уравнения (9) и данного ранее М. И. Темкиным [26] соотношения

$$L' = \frac{F_e^{\frac{Td\ln F}{dT}} ekT}{F_a^2 e^{\frac{2Td\ln F_a}{dT}}}, \tag{70}$$

где F и F_0 — суммы по состоянию вещества, находящегося в газовой фазе и соответственно, в адсорбированном состоянии, kT — произведение константы Больцмана на абсолютную температуру. Величина F для двухатомной молекулы (в данном случае кислорода) выражается следующим образом:

$$F = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} 8\pi^2 IkT}{\sigma_1 h^5 (1 - e^{-h\nu_1/kT})}, \tag{71}$$

где m — масса молекулы, I — момент инерции, σ_1 — число симметрии, ν_1 — частота колебаний, h — постоянная Планка. Соотношение (70) было использовано ранее [10] для оценки аналогичной величины B при адсорбции азота.

Подставляя в уравнении (71) $m = 53{,}1 \cdot 10^{-24}$ г, $T = 723°$, $I = 19{,}75 \cdot 10^{-40}$ г см^2, $\nu_1 = 4{,}2 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$, $\sigma_1 = 2$ и считая $F_a = 1$, получаем из уравнений (71) и (70) $L' = 1{,}7 \cdot 10^{13}$ ат. Используя эту величину, а также $\lambda_0 = 176000$ кал, имеем из уравнения (9) $l_0 = 1{,}7 \cdot 10^{-40}$ ат.

Учитывая, что для 450° С $K_1 = 1{,}3 \cdot 10^{15}$, подставляя эти величины в уравнение (46), получаем $k'/k = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$. Для 100 ат и 450° С М. И. Темкин и В. М. Пыжев [8] вычислили по другим данным Ларсона и Тура [1], в отсутствие отравления для такого же катализатора $k = 1{,}9 \cdot 10^4$. Отсюда $k' = 1{,}7 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}9 \cdot 10^4 = 0{,}32$, в то время как экспериментально полученное значение $k' = 0{,}20$ (см. табл. 3).

Таким образом, полученные выше соотношения согласуются с опытными данными. Однако желательна дальнейшая проверка при постановке более точных исследований с варьированием параметров в широком интервале и при непрерывном контроле постоянства активности катализатора.

Выводы

Рассмотрен механизм реакции синтеза аммиака в присутствии кислорода, водяного пара или окиси углерода и предложено уравнение кинетики:

$$\omega' = k_1' \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{2.5}}{P_{NH_3} P_{H_2O}} - k_2' \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{0.5} P_{H_2O}}.$$

Дан анализ этого уравнения и рассмотрено изменение порядка реакции в присутствии яда при значительном удалении от равновесия, а также влияние давления на скорость реакции. Для этих случаев также предложены кинетические уравнения. Полученные соотношения удовлетворительно согласуются с опытными данными, имеющимися в литературе.

Поступила
22. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. Larson a. R. S. Tour, Chem. Met. Eng., 26, 647, 1922.
2. J. Almquist a. C. A. Black, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2814, 1926.
3. Н. М. Морозов и М. Я. Каган, Журн. физ. химии, 12, 1, 1938.
4. К. Т. Коженова и М. Я. Каган, Журн. физ. химии, 14, 1250, 1940.
5. J. Almquist, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2820, 1926.
6. П. В. Усачев, В. И. Тараканова и В. А. Комаров, Zs. Elektrochem., 40, 647, 1934.
7. М. И. Темкин, Усп. химии, 7, 1092, 1938.
8. М. И. Темкин и В. М. Пыжев, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939.
9. P. Emmett a. S. Brunauer, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2682, 1930.

10. М. И. Темкин и С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, **21**, 927, 1947.
11. С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, **21**, 1435, 1947.
12. И. П. Сидоров и В. Д. Лившиц, Журн. физ. химии, **21**, 1177, 1947; **26**, 538, 1952.
13. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **24**, 1312, 1950.
14. С. Л. Киперман и В. Ш. Грановская, Журн. физ. химии, **25**, 557, 1951.
15. N. M. Morozow, Trans. Farad. Soc., **31**, 659, 1935.
16. J. Kummer a. P. Emmett, Journ. Phys. Coll. Chem., 55, 337, 1951.
17. Б. П. Брунс, Проблемы кинетики и катализа, **7**, 436, 1949.
18. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **15**, 296, 1941.
19. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М., 1949.
20. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман и М. И. Темкин, Журн. физ.-химии, **27**, 1181, 1953.
21. R. A. Beebe a. H. P. Stevens, Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 2134, 1940.
22. P. Emmetta. S. Brunauer, Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 35, 1934; Проблемы кинетики и катализа, **3**, 394, 1937.
23. С. Л. Киперман и В. Ш. Грановская, Журн. физ. химии, **26**, 1615, 1952.
24. R. N. Newton a. R. Dodge, Ind. Eng. Chem. **27**, 577, 1935.
25. R. N. Newton, Ind. Eng. Chem., **27**, 302, 1935.
26. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **11**, 169, 1938.

ОБ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТАХ АМОРФИЗАЦИИ ПРИ РАСТВОРЕНИИ В ВОДЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. П. Руцков

В разрешении основной проблемы растворов — познания физической сущности взаимодействия в них компонентов друг с другом, как ее поставил еще Д. И. Менделеев [1], несомненно одну из ведущих ролей играло и продолжает играть изучение объемных изменений, сопровождающих процесс растворения. Это в особенности касается водных растворов электролитов, в которых объемные изменения под влиянием ионов исключительно велики, многообразны и сложны, а расшифровка их в основном упирается в проблему воды-растворителя, в познание ее подлинной структуры. Между прочим остается совершенно не освещенным вопрос об отдельных этапах объемных изменений, сопровождающих растворение электролитов, в частности изменений в самый начальный момент растворения, идущий непосредственно за разрушением кристаллической решетки для твердых электролитов. Насколько нам известно, впервые вопрос об объемных эффектах в начальный момент растворения был поставлен А. В. Николаевым [2], указавшим, что для понимания объемных изменений при растворении некоторых электролитов (например, солей цезия) обычной теории электрострикции [3] недостаточно и что вообще в явлении электрострикции $\bar{E}$ следует различать собственно электрострикцию ε (сжатие растворителя ионами) и расширение от плавления $\Delta V_{пл}$, т. е.

$$\bar{E} = \varepsilon - \Delta V_{пл} \qquad (1)$$

Принципиально правильно ставя вопрос о необходимости особого учета объемных изменений в процессах аморфизации кристаллического вещества, будь то плавление или растворение, А. В. Николаев, однако, на наш взгляд, методически разрешает его неправильно. Исходя из того, что термодинамика гетерогенного равновесия не различает растворения от плавления, А. В. Николаев ставит знак равенства между величинами $\Delta V_{пл}$ и ΔV аморфизации при растворении. Правда, между плавлением и растворением существует глубокая, далеко идущая аналогия, что еще подчеркивал и Д. И. Менделеев [1]. Однако при плавлении аморфизация происходит под влиянием температуры, т. е. усиления тепловых движений частиц, причем частиц однородных; при растворении же она идет под влиянием взаимодействия между разнородными частицами разных компонентов, в частности в водных растворах под воздействием диполей воды. Поэтому принимать, как это делает А. В. Николаев, что растворение, как и плавление, сопровождается почти всегда количественно одинаковым объемным расширением, нет оснований. Допустить, что величина $\Delta V_{пл}$ равна ΔV аморфизации не только при растворении в воде, но и в любых других растворителях, для реальных систем еще менее вероятно. Идентификация этих двух процессов затрудняется еще тем, что они совершенно не сопоставимы и по температурным условиям: нельзя не признать рискованность далеких экстраполяций, к которым иногда принужден прибегать А. В. Николаев.

Предложение новых объемных функций

Мы делаем попытку разрешить тот же вопрос иным путем — при помощи объемных функций, которые мы предложили недавно [4]. Следует иметь в виду, что метод кажущихся объемов, как и метод парциальных объемов, как чисто формальные, в некотором смысле тормозят изучение физической природы растворов. Мы исходим из концепции

«жесткости» ионов и «рыхлости» воды-растворителя, т. е. из допущения, что в растворах ионы, как диссоциированных, так и недиссоциированных молекул электролита, при постоянстве температуры, своего объема $(V_i)_s$ не изменяют, и что меняющим свой объем компонентом в водных растворах электролитов является, в первом приближении, только вода-растворитель. Легко заметить, что вводимое нами допущение обратно тому, которое делается при применении метода кажущихся объемов. Из этой концепции вытекает наша основная объемная функция — эффективный молярный (для поливалентов — грамм-эквивалентный) объем данного электролита V_s, как тот неизменный («жесткий»), т. е. в первом приближении, не зависимый ни от концентрации, ни от степени диссоциации объем (в миллилитрах), который приобретает 1 моль (1 г-экв.) этого электролита, попадая в воду-растворитель, и который складывается аддитивно из эффективных (V_i) катиона $+ (V_i)$ аниона. Мы нашли [4] пути к вычислению величин V_i для отдельных ионов, а следовательно, и V_s для отдельных электролитов. Наш метод вычисления $(V_i)_s$ для 10 наиболее простых ионов (см. табл. 1) дал устойчивые, т. е. совершенно не зависимые от концентрации, значения этих величин; для других же ионов (всех многозарядных, а также для Li^+, H^+ и OH^-) получились некоторые колебания, зависящие от концентрации, однако в большинстве случаев (конкретно, кроме H^+ и OH^-) не настолько большие, чтобы они могли скомпрометировать как метод вычисления, так и самую концепцию «жесткости» ионов в растворах. Значения эти приближенны, но, надеемся, вполне реальны, особенно для сравнительных сопоставлений.

Разность между объемом 1 моля (1 г-экв.) электролита в его твердом (кристаллическом) состоянии V_T и в его растворенном, т. е. квазижидком состоянии V_s, т. е. величина $V_s - V_T$, по нашему мнению, и является тем объемным эффектом аморфизации при растворении, который А. В. Николаев неудачно ищет в эффекте $\Delta V_{пл}$ и который до сих пор не находил своего отображения ни в учении о кажущихся объемах (Φ_V), ни в учении о парциальных объемах $(\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2)$, ни в функции И. И. Заславского [5] — $(V_T - \Phi_V)$. По нашим представлениям функция $V_s - V_T$ трактуется как объемное изменение, совершающееся в самый первый момент взаимодействия электролита с водой («эффект первых капель воды»), и относится за счет объемно-структурных изменений в воде-растворителе; поэтому ее удобнее обозначать через $(\Delta V_0)_{s-T}$. Знак этой функции может быть и положительным, и отрицательным, в зависимости от характера ионов, входящих в состав электролита.

Вторая введенная нами [4] объемная функция — интегральная объемная депрессия воды в растворе ΔV_0 — представляет собою общее (суммарное) понижение объема (в миллилитрах) всех N молей воды-растворителя в водно-ионном комплексе от действия 1 моля (содержащего $6.02 \cdot 10^{23}$ пар элементарных зарядов) растворенного электролита. Ее можно также назвать собственно электрострикцией по А. В. Николаеву, так как она соответствует значению ε в соотношении (1); ее знак всегда отрицательный. Можно показать, что ее величина может быть в конечном счете вычислена из очень простого соотношения:

$$\Delta V_0 = V_s - \Phi_V. \tag{2}$$

Как функция в отношении кажущегося молярного объема позитивная, ΔV_0, подобно Φ_V, подчиняется закону квадратного корня из объемной концентрации c_V:

$$\Delta V_0 = \Delta V_0^{\infty} - k_V \sqrt{C_V}, \tag{3}$$

где ΔV_0^{∞} — постоянный член, выражающий собой максимальную объемную депрессию воды в растворе при бесконечном разведении, соответствен-

но равную максимальной электрострикации при разведении ε_0 по А. В. Николаеву.

Функция ΔV_0^∞ замечательна тем, что она, как мы показали, имеет универсальный характер, т. е. ее величина численно одинакова для всех электролитов (по крайней мере, для одно-одновалентных) и, например, при 25° приближенно равна 10,1—10,3 мл.

Таким образом, вместе взятые объемные функции $(\Delta V_0)_{s-T}$ и ΔV_0 выражают собою общее объемное изменение в любом растворе электролита и делят его на два независимых этапа растворения:

$$\sum \Delta V_0 = \Delta V_0 + (\Delta V_0)_{s-T}, \qquad (4)$$

т. е. мы получаем ту же общую электрострикцию $\bar{E}$, какую впервые стремился выразить и А. В. Николаев своим соотношением (1), только, с нашей точки зрения, в более рациональной и реальной форме.

Универсальность функции ΔV_0^∞ позволяет пойти дальше, а именно: при помощи суммы двух постоянных

$$\Delta V_0^\infty + (\Delta V_0)_{s-T} = (\Delta V_0)_{\text{макс}} \qquad (5)$$

дать сравнительные максимальные показатели (1 мл / 1 моль) объемных эффектов для любых электролитов (а также и любых отдельных ионов), производимых ими в воде-растворителе, позволяющими дать наиболее полную характеристику отдельным ионам по их или «сжимающему» ($-\Delta V_{\text{макс}}$) или «разрыхляющему» ($+\Delta V_{\text{макс}}$) действию.

Однако опытные данные [4] заставляют предположить, что для каждого сильного электролита существует не одно, а несколько (2, 3 и т. д. в зависимости от растворимости) уравнений прямой (3), определяемых различными значениями углового коэффициента $k_V = \partial V_0 / \partial \sqrt{c_V}$.

Здесь мы остановимся лишь на функции $(\Delta V_0)_{s-T}$, выражающей объемный эффект самого начального этапа растворения, т. е. эффект аморфизации.

Сводка данных по объемным эффектам

В табл. 1 даются приближенные значения $(V_i)_s$ тех 30 ионов, для которых они могли быть рассчитаны более или менее надежно. 10 самых устойчивых (стандартных) ионов обведены жирными линиями. Для некоторых ионов дано не одно, а два значения $(V_i)_s$ — первое для крайне разбавленных и второе для концентрированных растворов.

В табл. 2 сопоставлены три рода объемных величин в грамм-эквивалентных выражениях — эффективные объемы в растворах V_s, объемы в чистом виде V_T (или $V_ж$) и объемные эффекты аморфизации при растворении — $(\Delta V_0)_{s-T}$ для 54 электролитов (из 96 изученных). Величины V_s вычислены по аддитивности из данных табл. 1. Величины V_T собраны из различных источников — из справочников [6—8] и отдельных монографий. Все величины приведены к 25° С. Для электролитов с неустойчивыми значениями V_s дается вариант с значениями для крайнего разбавления, с округлением.

Обсуждение

Анализ цифрового материала табл. 1 и 2 по предложенным объемным функциям приводит к ряду выводов, имеющих значительный теоретический интерес.

1. Поскольку величина V_s всякого электролита складывается аддитивно из ионных величин $(V_i)_s$, то аддитивный же характер должна

Таблица 1

Эффективные грамм-ионные объемы $(V_i)_s$ важнейших катионов и анионов (в мл) в водных растворах при 25°

Ионы	$(V_i)_s$	Ионы	$(V_i)_s$	Ионы	$(V_i)_s$
		А. Катионы			
Na^+	4,5	$\frac{Be^{++}}{2}$	2,0—6,0	$\frac{Cu^{++}}{2}$	—7,0—5,5
K^+	14,6	$\frac{Mg^{++}}{2}$	—4,7—2,4	$\frac{Fe^{++}}{2}$	—5,5—6,1
Rb^+	19,8	$\frac{Ca^{++}}{2}$	—3,0—4,0	$\frac{Fe^{+++}}{3}$	—3,1—2,3
Cs^+	27,2	$\frac{Sr^{++}}{2}$	—3,3—2,7	$\frac{Al^{+++}}{3}$	—7,3
NH_4^+	23,9	$\frac{Ba^{++}}{2}$	0,7—2,7	$\frac{Th^{++++}}{4}$	—6,5
Li^+	5,0—4,2	$\frac{Cd^{++}}{2}$	—0,2—1,0	H^+	13,5—2,0
		Б. Анионы			
F^-	4,1	ClO_3^-	41,1—42,0	CH_3COO^-	44,2—45,7
Cl^-	22,9	ClO_4^-	50,0		32,9 (по H^+)
Br^-	29,8	CNS^-	45,5 (по K^+)	$\frac{SO_4^{--}}{2}$	12,7 (по K^+)
J^-	41,5	CN^-	29,0 (по K^+)		22,6 (по H^+)
NO_3^-	34,4			OH^-	0,3—4,8

осить и разностная величина объемного эффекта аморфизации $(\Delta V_0)_{s-T}$, то дало возможность путем многократных сопоставлений этой величины для всех изученных электролитов определить объемный эффект аморфизации $(\Delta V_i)_{s-T}$, производимый и отдельными ионами. Таким образом объемных показателях $(\Delta V_i)_{s-T}$, которые найдены были нами для 34 онов, каждый из этих ионов получает свою количественную характеристику, позволяющую расположить все эти ионы по их сравнительному оздействию на процесс аморфизации, а следовательно, и на структуру оды-растворителя в определенные ряды. Приводим в сокращенном виде яд важнейших катионов и анионов в порядке убывания их отрицательных (и возрастания их положительных) значений $(\Delta V_i)_{s-T}$ (в расчете а г-ион эквивалент), вместе с их численными показателями (в миллилитрах).

Ряд катионов по убыванию $(\Delta V_i)_{s-T}$:

$$\underset{-7,6}{Zn^{++}} > \underset{-6,6}{Cu^{++}} > \underset{-6,0}{Fe^{++}} > \underset{-5,8}{Ca^{++}} > \underset{-5,4}{Sr^{++}} > \underset{-3,4}{Ba^{++}} > \underset{-2,3}{Mg^{++}} > \underset{0}{(Na^+, K^+, Rb^+)} > \underset{1-5}{H^+} > \underset{3,3}{Be^{++}} >$$

$$> \underset{7,2}{Cs^+} > \underset{7,6}{Li^+} > \underset{10}{NH_4^+}$$

Ряд анионов по убыванию $(\Delta V_i)_{s-T}$:

$$\underset{-14}{S^{--}} > \underset{-13}{OH^-} > \underset{-8}{SO_4^{--}} > \underset{-7}{F^-} > \underset{-4}{CH_3COO^-} > \underset{0}{Cl^-} > \underset{1,6}{NO_3^-} > \underset{2,1}{Br^-} > \underset{3}{ClO_3^-} > \underset{4,8}{J^-} > \underset{8,5}{CNS^-}$$

Таблица 2

Сводка численных значений (в мл) объемных величин V_s, V_T и $(\Delta V_0)_{s-T}$ некоторых электролитов при 25°С

Электролиты	V_s	V_T	$(\Delta V_0)_{s-T}$	Электролиты	V_s	V_T	$(\Delta V_0)_{s-T}$
а) Электролиты без объемного эффекта аморфизации или с очень малым эффектом							
NaCl	27,4	27,0	0,4	$CdCl_2$	22,7	22,7	0
KCl	37,5	37,7	—0,2	$MgBr_2$	25,1	24,8	0,3
RbCl-α	42,7	43,0	—0,3	CaJ_2	37,5	37,2	0,3
RbBr-α	49,6	49,5	0,1	$BaBr_2$	30,5	31,0	—0,5
CsJ-β	69,2	68,7	0,5	$(NH_4)_2SO_4$	36,6	37	—0,4
б) Электролиты с эффектом сжатия							
NaF	8,6	15,1	— 6,5	$FeSO_4$	7,2	22,7	—15,5
KF	18,7	23,4	— 4,7	$Al_2(SO_4)_3$	5,4	21	—15,6
NaOH	4,8	18,8	—14,0	CH_3COONa	48,7	53,7	— 5
KOH	14,9	27,5	—12,6	$CaCl_2$	19,9	25,8	— 5,9
LiOH	5,3	9,5	— 4,2	$CaBr_2$	26,8	29,8	— 3,0
Na_2S	6,3	21,1	—14,8	$MgCl_2$	18,2	20,5	— 2,3
Na_2CO_3	7,8	20,8	—13	$SrCl_2$	19,6	26,0	— 6,4
Na_2SO_4	17,2	26,2	— 9	$ZnCl_2$	16,2	23,5	— 7,7
$MgSO_4$	8	22,6	—14,6	$AlCl_3$	15,5	18,2	— 2,7
$ZnSO_4$	6,0	21,6	—15,6	$CuCl_2$	15,9	22,0	— 6,1
$CuSO_4$	5,7	22,1	—16,4	$ThCl_4$	16,4	20,4	— 4,0
в) Электролиты с эффектом расширения							
NaBr	34,4	32	2,4	NH_4Cl-α	46,8	35,0	11,8
NaJ	46,0	40,9	5,1	NH_4Br-α	53,7	41,0	12,7
$NaNO_3$	38,9	37,6	1,3	NH_5J-α	65,4	51,0	14,4
KBr	44,4	43,2	1,2	NH_4NO_3	58,3	48,3	10,0
KJ	56,1	52,1	4,0	LiCl	27,9	20,5	7,4
KNO_3	49,0	48,0	1,0	LiBr	34,8	25,1	9,7
KCNS	60,1	51,5	8,6	LiJ	46,5	33,0	13,5
RbJ-α	61,3	58,6	2,7	$LiNO_3$	39,4	28,9	10,5
CsCl-α	50,1	42,3	7,8	MgJ_2	36,8	32,7	4,1
CsJ-α	68,7	57,7	11,0	$CdBr_2$	29,6	26,1	3,5
$CsNO_3$	61,6	53,0	8,6	CdJ_2	41,3	34,6	6,7

Наши ряды ионов почти (а для анионов полностью) идентичны лиотропным рядам Гофмейстера (а также и рядам значений энергии ионных гидратаций, ионных энтропий и т. п.), но с тем преимуществом, что ряды наши, особенно ряд катионов, значительно полнее рядов Гофмейстера. Обращает внимание полнота аналогии в ряду анионов, вплоть до нулевого положение иона Cl^-, разделяющего совершенно идентично те и другие ряды анионов на две половины с диаметрально противоположными (— и +) эффектами. На физической сущности этой аналогии мы уже останавливались ранее [9].

2. Интересно отметить, что по данной в табл. 2 классификации группа б) электролитов с эффектом сжатия почти полностью совпадает с первым классом электролитов с убывающей (при увеличении концентрации) экзотермичностью теплот растворения по К. П. Мищенко и М. З. Прониной [10] и Н. К. Воскресенской и Г. Н. Янковской [11], а наши группы а) и в) частично совпадают со вторым классом электролитов тех же авторов, что указывает на глубокую внутреннюю связь тепловых эффектов растворения с их объемными эффектами. В резком противоречии находится лишь положение солей лития: у нас в группе в), а у названных авторов в первом классе.

3. Подобно молекулам электролитов, составляющие их катионы и анионы подразделяются на две антагонистические группы: поны с отрицательным объемным эффектом аморфизации, или ионы-«стрикторы», и ионы с положительным эффектом, или ионы-«расширители» («разрыхлители»), а между этими двумя группами 4 иона (Cl^-, Na^+, K^+ и Rb^+, причем Na^+с некоторой натяжкой) «переходных» — без (или почти без) объемного эффекта. Из 34 изученных ионов к группе стрикторов относится 18 ионов: 11 катионов (кроме названных Sn^{4+}, Th^{4+} и Cd^{++}) и 7 анионов (кроме названных CO_3^{--} и $H_2PO_4^-$), а к группе расширителей — 12 ионов: 5 катионов и 7 анионов (в том числе CN^- и JO_3^-).

К группе стрикторов относятся все (за странным исключением Be^{++}) многозарядные ионы с сравнительно небольшими радиусами (за исключением SO_4^{--} и CO_3^{--}), т. е., как и надо было ожидать, ионы-поляризаторы, ионы-гидрофилы, с ярко выраженной склонностью к гидратации; к этой же группе принадлежат хотя и однозарядные, но с наименьшими (из числа анионов) радиусами OH^- и F^-, т. е. тоже ионы-поляризаторы. Заметным противоречием является нахождение здесь таких однозарядных и с большими радиусами анионов, как $H_2PO_4^-$ и CH_3COO^-; возможно, что для них значения $(\Delta V_0)_{s-T}$ завышены, так как выведены они из данных для слишком малого числа солей, но все же отрицательны, что для ацетата подтверждается его положением в лиотропном ряду выше положения Cl^-. Почти все ионы-поляризаторы, согласно табл. 1, обладают сильно заниженными значениями их эффективных объемов $(V_i)_s$, переходящими для половины из них даже в отрицательные величины. Такое, на первый взгляд, аномальное сжатие никак нельзя отнести за счет изменения в эффективном объеме самих ионов, а должно быть, по нашей основной концепции, отнесено в основном за счет воды-растворителя. В этом случае объемный эффект аморфизации несомненно обязан исключительно действию мощных электрических полей, свойственных этой группе ионов-поляризаторов, а именно образованию вокруг таких ионов первой сферы из молекул воды в виде плотной перманентной гидратной оболочки, с числом их, соответствующим координационному числу иона (в основном, равным 4). Квазикристаллическая тетраэдрическая структура по Берналю и Фаулеру [12] этой первой воды, вступившей во взаимодействие с подобными ионами, должна сильно уплотниться. В отдельных случаях, когда многозарядные ионы по своим размерам так малы (например, Mg^{++}, Zn^{++}, Cu^{++}, Fe^{++} Al^{++}, для которых, кстати сказать, Кордес дает значения радиусов на 10—15% ниже значений по Гольдшмидту), что способны не только уместиться в «пустых» промежутках «рыхлых» тетраэдрических ячейках воды (на место центральной — пятой — молекулы воды) и тем как бы лишиться собственного объема, но своими мощными электрическими полями вызовут значительное «стяжение» окружающих четырех молекул воды и сокращение самой тетраэдрической ячейки, чем и можно объяснить появление отрицательных эффективных объемов $(V_i)_s$. Явление «укрепления» структуры воды малыми ионами и образование ионо-гидратных комплексов находит подтверждение в исследовании водных растворов $MgSO_4$ при помощи инфракрасных спектров Зурмана и Брейера [13]. В других случаях возможно образование иных водно-ионных структур, однако всегда для подобных ионов с значительно более плотной упаковкой, чем в тетраэдрической структуре чистой воды. Насколько в этих случаях может быть значительным уменьшение объема воды, можно показать на кристаллогидратах. Хотя процесс образования кристаллогидратов и не является процессом аморфизации, однако по существу при нем происходит такое же взаимодействие ионов с «первыми каплями» воды-растворителя, как и при аморфизации.

В табл. 3 даем несколько наиболее ярких примеров изменения молярных объемов воды в кристаллогидратах с изменением их состава, вычисленных на основе данных из различных справочников и монографий и приведенных к 25°С. $\breve{V}_0$ означает средний эффективный молярный объем воды в кристаллогидрате в интервале $N_1 - N_2$ молей воды, а $\Delta\breve{V}_0$ — средняя молярная депрессия воды в том же интервале (V_0 чистой воды при 25° принят за 18,07 мл). Индексы при N означают: Т — кристаллическое состояние, «распл» — расплавленное состояние, р — в растворе и 0 — безводную соль.

Таблица 3

Значения $\breve{V}_0$ и $\Delta\breve{V}_0$ (в мл) при 25° в кристаллогидратах

Пределы $N_1 - N_2$	$\breve{V}_0$	$\Delta\breve{V}_0$	$N_1 - N_2$	$\breve{V}_0$	$\Delta\breve{V}_0$
а) Li_2SO_4			г) $CuSO_4$		
$0_т - 1_т$	12,6	5,4	$0_т - 1_т$	11,7	6,35
б) $CaCl_2$			$1_т - 3_т$	12,05	6,0
$0_{распл} - 6_р$	13,5	4,55	$3_т - 5_т$	14,45	3,6
$6_т - 6_р$	15,3	2,8	$0_т - 5_т$	12,45	5,6
$6_т - 8_р$	17,2	0,85	$5_т - 50_р$	17,75	0,3
в) $MgSO_4$			д) $ZnSO_4$		
$0_т - 1_т$	13,4	4,7	$0_т - 1_т$	11,8	6,25
$0_т - 6_т$	14,1	3,95	$1_т - 6_т$	15,2	2,9
$6_т - 7_т$	16,9	1,2	$6_т - 7_т$	16,0	2,05
$6_т - 20_р$	17,5	0,6	$0_т - 6_т$	14,6	3,45
			$7_т - 50_р$	17,7	0,35

Данные табл. 3 показывают, что объемное сжатие первых 2—3 молекул воды от действия 1 моля электролита достигает в кристаллогидратах исключительно большой величины: для 2—2-валентных электролитов до 6 мл и выше, т. е. до 35%, а для 2—1- и 1—2-валентных — свыше 5 мл, т. е. до 30%, что находится в полном соответствии с данными по предельной сжимаемости воды Бриджмена [14]. Даже в пределах 6 молекул воды сжимающее действие ионных сил достигает в среднем 3,5 — 4,5 мл на 1 моль воды, и только с переходом от шестой к седьмой молекуле ($MgSO_4$, $ZnSO_4$) оно падает до 1,2—2 мл (7—11%).

В целях наглядности можно, пользуясь нашими объемными функциями, произвести также следующий приближенный расчет сжатия, например, для кристаллогидрата $\frac{MgCl_2}{2} \cdot 4\,H_2O$, являющегося пределом растворимости соли $MgCl_2$: сжатие от эффекта $(\Delta V_0)_{s-T}$ иона магния равно 2,3 мл, плюс величина депрессии ΔV_0 для этого комплекса, приближенно равная 3,2 мл [вычислена из соотношения (2)], плюс «мнимая» утрата собственного объема иона магния, равная 18,2 мл (табл. 2, при неизменности объема иона хлора) всего 23,7 мл общей объемной депрессии (сжатия) на объем 4 молей воды, что приблизительно составляет около 33% ($= 100 \cdot \frac{23,7}{18,07 \cdot 4}$). Подтверждением образования плотной гидратной оболочки вокруг ионов-стрикторов и эффекта сжатия служит выделение больших количеств тепла при рас-

творении обезвоженных солей с такими ионами. Максимальное число депрессируемых молекул воды в кристаллогидратах от 4 до 6 соответствует координационным числам катионов-гидрофилов.

При переходе от кристаллогидрата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ в твердой фазе к раствору того же состава в жидкой фазе при той же температуре (табл. 3), т. е. в процессе подлинной аморфизации, происходит не сжатие, а расширение, т. е. добавочная положительная величина ΔV_0 в этом случае будет действительно соответствовать функции А. В. Николаева [2] $\Delta V_{пл}$, однако с оговоркой, что и в этом (очень редком) случае объемный эффект необходимо отнести за счет структурных изменений воды, а не электролита, т. е. и здесь процесс растворения лишь аналогичен процессу расплавления, а не идентичен ему. Причем этот пример показывает, насколько рискованно проводить аналогию в поведении вещества в его твердом и жидком состояниях, как это делают в своих исследованиях А. В. Николаев [2] и И. И. Заславский [15]. Как показывают данные табл. 3, переход от твердых фаз к концентрированным растворам сопровождается резким объемным скачком (точками излома на кривых), говорящем о наступлении нового этапа в развитии раствора, связанном с построением вокруг ионов-поляризаторов второй менее плотной координационной сферы.

4. Переходя к изучению группы ионов-расширителей, к которой удобно отнести и ионы с нулевым эффектом $(\Delta V_i)_{s-T}$ (Na^+, K^+, Rb^+, Cl^-), мы наталкиваемся на значительные трудности в истолковании поведения здесь трех катионов H^+, Li^+ и Be^{++}, заслуживающих особого внимания. Что касается всех анионов, а также остальных катионов, то все эти ионы являются однозарядными и с большим эффективным объемом $(V_i)_s$, т. е. ионами с малыми поляризационными свойствами, что уже достаточно для объяснения отсутствия для них эффекта сжатия в процессе их аморфизации при растворении, но далеко не достаточно для объяснения механизма значительного объемного расширения, вызываемого в том же процессе всеми (за исключением Cl^-) анионами и такими катионами, как Cs^+ и NH_4^+. Очевидно, что эффект расширения нельзя приписать непосредственно действию ионных зарядов, создающих в растворе огромное внутреннее давление и обуславливающих только сжимающее воздействие на диполи воды [в виде эффекта ΔV_0 для всех электролитов и эффекта $(\Delta V_i)_{s-T}$ для группы б)], так как одни и те же силы не могут вызвать в растворах группы в) одновременно два диаметрально противоположных эффекта. Невероятным также представляется такой большой эффект расширения, какой наблюдается для ионов Li^+, NH_4^+, CNS^-, отнести в процессе ионной деформации за счет увеличения эффективного объема самих ионов (для NH_4^+ более чем на 50, для Li^+ более чем на 100%). Мы склонны и этот эффект, по крайней мере в его решающей доле, отнести также за счет воды-растворителя, а именно за счет «механического» разрушения ее тетраэдрической квазикварцевой структуры, вызываемого «объемистыми» ионами и приводящего к еще большему «разрыхлению» и без того «рыхлой» структуры воды *. Становясь, таким образом, на точку зрения «механической» гипотезы, мы должны сделать и другое допущение, что положительный эффект $(\Delta V_i)_{s-T}$, как и отрицательный эффект для ионов-поляризаторов, также является первым объемным эффектом растворения, наступающим в первые же моменты разрушения кристаллической решетки и перехода ионов из одного состояния (T) в другое (s), т. е. является подлинным процессом аморфизации. Но одновременно с положительным эффектом $(\Delta V_i)_{s-T}$ начинает сказываться и другой — с

* Впервые мысль о «механическом» нарушении структуры воды большими ионами была (по другому поводу) высказана Н. К. Воскресенской (см. ее диссертации ИОНХ, 1944 г.)

противоположным знаком — эффект, свойственный всем без исключения ионам и обусловленный их зарядами — объемная депрессия воды ΔV_0. Следовательно, необходимо допустить, что наряду с разрушительным действием на тетраэдрическую структуру воды крупные ионы оказывают на диполи воды также и ориентирующее и координирующее воздействие, в результате чего вокруг таких ионов образуется первая сфера из координированных молекул воды (вернее всего, моногидролей). Однако эта сфера должна носить совершенно иной — более рыхлый — характер, чем плотная гидратная оболочка вокруг ионов-стрикторов с большим числом (6, 8 и более) координированных молекул, как это предвидит в своих исследованиях и А. Т. Пасынский [16]. При этом следует иметь в виду циботактический, а следовательно, и статистический смысл координационных чисел для ионов этого типа. Изложенные представления в общем не противоречат и недавно предложенной теории А. Ф. Капустинского и О. Я. Самойлова [17—19] о координационных числах, основанной на представлениях о трансляционных движениях частиц в жидкостях и растворах, но с оговоркой — поскольку эта теория касается координационных чисел для крупных ионов-разрыхлителей. В отношении же ионов-стрикторов мы предпочитаем держаться гидратной теории Д. И. Менделеева и признания перманентной гидратированности таких ионов. В связи с этим трудно согласиться и с выводом А. Ф. Капустинского и О. Я. Самойлова, что «в разбавленных растворах координационные числа всех ионов одинаковы»; поведение наших объемных функций ионов-антагонистов противоречит этому выводу.

По нашим представлениям, при последующем разбавлении раствора, на втором этапе развития последнего, новые молекулы воды под влиянием тех же ионных сил образуют новые координационные сферы с более плотной упаковкой, чем в чистой воде, так как на этих молекулах воды уже не сказывается разрыхляющее действие крупных ионов. В итоге, несмотря на то что при однозарядности эффект действия этих ионов гораздо слабее, чем у многозарядных ионов, однако благодаря тому, что это действие у них не экранировано плотной гидратной оболочкой, оно при крайнем разведении дает в первом приближении ту же объемную депрессию воды $-\Delta V_0^{\infty}$, что дают и многозарядные ионы. Этим, повидимому, и можно объяснить уже отмеченную выше универсальность функции ΔV_0^{∞}.

5. Аномальность ионов OH^-, H^+, Li^+ и Be^{++} бросается в глаза как по поведению их величины $(\Delta V_i)_{s-T}$, так и по значению их $(V_i)_s$. Гидроксильный ион при его однозарядности и сравнительно большом радиусе среди анионов является, однако, одним из сильнейших (если не сильнейшим) ионов-стрикторов. Водородный ион, наоборот, практически безобъемный, однако относится не к ионам-стрикторам, как это можно было бы ожидать, а, скорее, к ионам-расширителям. Одни из самых малых ионов Li^+ и Be^{++}, известных к тому же своей гидрофильностью, в ряду катионов занимают одно из последних мест, т. е. являются сильнейшими «расширителями», причем литий выше даже цезия. Аномальность положения Be^{++} усугубляется к тому же тем, что среди катионов с положительным эффектом аморфизации он является единственным двухзарядным ионом и, тем не менее, стоит рядом со своим антиподом-ионом — цезием (а не рядом со своим аналогом — магнием). Такое положение ионов Li^+ и Be^{++} находится в непосредственной связи с ненормально высоким значением их эффективных объемов — $(V_i)_s$, близких, или даже бо́льших такового для натрия. Аномалии эти трудно объяснимы. Они несомненно связаны с их особым положением в периодической системе Менделеева (низкими менделеевскими числами) и с исключительно простой электронной конфигурацией (аналогичной гелию), с каким-то их исключительным воздействием на структуру воды. Что оба эти иона в момент аморфизации не ведут к сжатию водного раствора, объясняет подмеченный А. Т. Пасынским [16] тот, также аномальный, факт, что соли Li и Be вызывают в растворах лишь весьма слабое понижение коэффициента сжимаемости воды.

Возвращаясь к аномалиям ионов OH^- и H^+, необходимо подчеркнуть, что, согласно нашим вычислениям, ион гидроксила понижает свой эффективный радиус $(r_i)_s$ в растворах с крайним разбавлением до 0,42 Å против 1,4 Å в решетке, а водородный ион, наоборот, в таких же растворах свой $(r_i)_s$ повышает до 1,3 Å, т. е.

приближает его к радиусу калия. В последнем случае, в соответствии с развиваемой нами основной концепцией, «разрыхляющее» воздействие иона водорода на рыхлую структуру воды достигает почти 75%. Это значит, что эффективный грамм-ионный объем гидроксония, благодаря вхождению в него практически «безобъемного» иона водорода, тем не менее увеличивается до 31,6 мл против 18,1 мл для 1 моля чистой воды (при 25°).

В. И. Данилов [20, 21], на основе анализа литературных и собственных рентгенографических исследований растворов кислот и щелочей, приходит также к выводу, что характер влияния ионов H^+ и OH^- на структуру воды совершенно отличен от влияния других ионов. Однако с другим выводом В. И. Данилова, что будто оба эти иона влияют на структуру воды одинаково (одинаково ее «укрепляют»), имея в виду вышеописанное диаметрально противоположное их действие на объемные свойства воды, согласиться очень трудно. Среди всех ионов H^+- и OH^-- по отношению к воде, как составные части ее молекул, занимают совершенно исключительное положение. Поэтому можно думать, что их взаимодействие с молекулами воды приводит к образованию совершенно особых комплексов, может быть, и близких по структуре к комплексам чистой воды, но все же с совершенно различной плотностью упаковки — более рыхлой с H^+ и более плотной с OH^-. Возможно, что, подобно тому, как в кислотах образуются рыхлые ионные комплексы типа гидроксония — $(H_3O)^+$, небольшие ионо-водные комплексы типа $(H_3O_2)^-$ или $(H_5O_3)^-$ с исключительно плотной упаковкой образуются и в растворах щелочей. При этом отметим, что подмеченный еще Томсеном [22] интереснейший факт увеличения общего объема раствора в результате реакции нейтрализации кислот щелочами NaOH и KOH, можно объяснить переходом очень плотных водно-гидроксильных комплексов к рыхлым комплексам чистой воды (переход рыхлых водно-водородных комплексов к менее рыхлым чисто водным комплексам хотя и дает обратный объемный эффект, но более слабый).

6. Все разнообразие в поведении объемных эффектов аморфизации $(\Delta V_0)_{s-T}$ — то отрицательных, то положительных — молекул электролитов, вследствие аддитивности этой функции, обусловлено исключительно вхождением в эти молекулы тех или иных ионов и потому может быть наперед угадано. Так, к «безэффектной» группе электролитов а) табл. 2 должны относиться электролиты, состоящие: 1) из «безэффектных катионов Na, K и Rb (к ним близок и ион Cd^{++}) и «безэффектного» аниона-хлора, т. е. NaCl, KCl, RbCl, и 2) из катионов и анионов-антиподов с приблизительно равными $\mp(\Delta V_i)_{s-T}$ (CaJ_2, $MgBr_2$ и т. п.). К группе б) должны принадлежать электролиты: 1) из «безэффектных» катионов и анионов-стрикторов, 2) из катионов-стрикторов и иона-хлора и 3) у которых оба иона — стрикторы. К группе в) также должны относиться 3 подгруппы, но с противоположными тенденциями ионов. Понятно, что наиболее резко выраженные объемные эффекты должны вызывать те электролиты, в состав которых входят или оба ярко выраженные иона-стриктора, или оба иона-разрыхлителя.

Весьма интересно, что растворимость, а также температура плавления солей находятся в определенной зависимости от того, из каких ионов по эффекту $(\Delta V_i)_{s-T}$ составлена молекула соли. Так, при комбинации сильных ионов-стрикторов получаются или плохо растворимые (сульфаты и фториды двухвалентных металлов) или совсем нерастворимые соли (все сульфиды и гидроксиды и частично сульфаты всех двухвалентных металлов). При комбинации же ионов-разрыхлителей получаются, наоборот, очень хорошо растворимые соли (нитраты, бромиды и особенно иодиды и роданиды одновалентных металлов). В общем, если сопоставить наши ряды катионов и анионов по убыванию их $(\Delta V_i)_{s-T}$, то, комбинируя ионы соответственно из каждого ряда и подвигаясь слева направо, мы получим электролиты со всеми степенями растворимости, начиная от полной нерастворимости (ZnS, $Cu(OH)_2$) до крайней растворимости (LiJ, NH_4J, NH_4CNS). Наличие при этом некоторых нарушений не подрывает, однако, подмеченной закономерности в целом. Во всяком случае, можно утверждать, что условием хорошей растворимости соли является всегда наличие в ней хотя бы одного иона-разрыхлителя, а условием плохой растворимости или нерастворимости наличие хотя бы аниона-стриктора. Все эти моменты, несомненно, связаны с тем, что в процессе растворения,

помимо прочих факторов, исключительно большую роль играет структурное состояние растворителя, в нашем случае — воды. В начальный момент ионы-стрикторы, особенно, если таковыми являются и катион, и анион, «укрепляющие» квазикристаллическую (тетраэдрическую по Берналю и Фаулеру) структуру воды, т. е. образующие перманентные ионы-гидраты, приводят воду-растворитель в такое состояние, которое при дальнейшем концентрировании раствора препятствует процессу растворения (аморфизации). Наоборот, ионы-расширители, разрушая первоначальную структуру воды и переводя, повидимому, часть воды до мономгидрольного состояния (т. е. в виде свободных диполей), тем самым при дальнейшем концентрировании раствора еще более способствуют разрушению кристаллической решетки и образованию координационных водных сфер вокруг больших по размеру ионов. С этой точки зрения, удивительная аналогия рядов ионов по их объемному эффекту с их эффектами на желатинирование и набухание лиофильных коллоидов (лиотропные ряды) получает свой особый физический смысл.

Выводы

1. В целях наиболее рационального выражения первого объемного эффекта растворения предложены новые объемные функции — молярные и грамм-ионные эффективные объемы V и $(V_i)_s$, интегральная объемная депрессия воды в растворе ΔV_0 и объемные эффекты аморфизации при растворении $\pm(\Delta V_0)_{s-T}$ и $\pm(\Delta V_i)_{s-T}$.

2. Для 96 электролитов и 34 отдельных ионов найдены приближенные численные (в миллилитрах) значения их объемных величин V_s, $(\Delta V_0)_{s-T}$ и $(V_i)_s$ и $(\Delta V_i)_{s-T}$.

3. Установлено, что а) величины V_s и $(\Delta V_0)_{s-T}$ всех электролитов складываются аддитивно соответственно из ионных величин $(V_i)_s$ и $(\Delta V_i)_{s-T}$, и б) все изученные электролиты и ионы по их знаку ($\mp$) могут быть разбиты на 3 группы — без объемного эффекта аморфизации, с отрицательным объемным эффектом (эффектом сжатия) и с положительным эффектом (эффектом расширения).

4. Все катионы и анионы по возрастанию их эффектов $(\Delta V_i)_{s-T}$ располагаются в ряды, полностью идентичные лиотропным рядам.

5. Сделана попытка истолковать эффект объемного сжатия, производимого ионами-стрикторами, с точки зрения теории Берналя и Фаулера.

6. Сделана попытка дать физическое объяснение эффекта расширения, производимого «ионами-разрыхлителями».

7. Подвергнут обсуждению вопрос об аномальном объемном поведении ионов OH^-, H^+, Li^+ и Be^{++}.

8. Высказан ряд соображений о физической природе растворимости солей с точки зрения предложенного учения об объемных эффектах,

Архангельский лесотехнический институт им. В. В. Куйбышева

Поступила 1.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, С.-Петерб., 1887.
2. А. В. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 431, 1945.
3. Drude u. Nernst, Zs. phys. Chem., 15, 179, 1894.
4. А. П. Руцков, Изв. Сект. физ.-хим. анал., 19, 192, 1949.
5. И. П. Заславский, Журн. общ. химии, 8, 897, 1933.
6. Технич. энцикл., справочник физ., хим. и технолог. величин, т. I и V, 1931.
7. Спутник химика, I, ОНТИ, Л—д, 1936; II, ОНТИ, Л—д, 1932.
8. Сборник физич. констант, под ред. Дорфмана, ОНТИ, Л—д, 1937.
9. А. П. Руцков, Коллоидн. журн., 4, 284, 1953.

10. К. П. Мищенко и М. З. Пронина, Журн. общ. химии, 6, 85, 1936.
11. Н. К. Воскресенская и Г. Н. Янковская, Сборник работ по физ. химии, Изд-во АН СССР 1947.
12. Дж. Бернаиль и Р. Фаулер, Усп. физ. наук, 14, 586, 1934.
13. R. Suhrman u. F. Breyer, Zs. phys. Chem., 20, B, 17, 1933.
14. П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, ГНТИ, 1935.
15. И. И. Заславский, Журн. общ. химии, 12, 1094, 1939.
16. А. Т. Пасынский, Журн. физ. химии, 5, 606, 1938.
17. О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, 12, 1411, 1946.
18. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 398, 1952.
19. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, 26, 918, 1952.
20. В. И. Данилов, Рассеяние рентген. лучей в жидкостях, ОНТИ, М.— Л., 1935.
21. В. И. Данилов, Изв. АН СССР, сер. физич., 5, 30, 1941.
22. J. Thomsen, Thermochem, Untersuchungen 1, 1882.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

V. ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА

Л. А. Репа и В. Я. Штерн

Исследование холоднопламенного окисления пропилена [1—3] привело к выводу о небольшом значении, которое имеет холоднопламенная вспышка в общем ходе реакции. Химический процесс, отражением которого является холоднопламенная вспышка, оказался столь незначительным, что не мог быть обнаружен применявшейся аналитической методикой. Как было одновременно показано, для пропилена является характерным еще и то обстоятельство, что к моменту возникновения холодного пламени в реакционной смеси имеются все те количества промежуточных продуктов типа альдегидов и перекисей, которые обнаруживаются и после прохождения пламени. В дальнейшем была произведена сравнительная характеристика холоднопламенного и верхнетемпературного окисления пропилена. Было сформировано представление о едином химическом механизме, лежащем в основе окисления пропилена, независимо от температурной области, в которой оно протекает.

Полученные данные и сделанные из них заключения резко отличны от утвердившейся в литературе точки зрения на холодное пламя, как на бурное неполное окисление углеводорода, как на мощный генератор ценных кислородсодержащих продуктов окисления углеводородов. М. Б. Нейман [4], например, нашел, что при окислении бутана количества перекисей и альдегидов увеличиваются в результате прохождения холодного пламени в несколько десятков раз, в периоде же индукции реагирует пренебрежимо малое количество исходного углеводорода. Согласно такой точке зрения, холоднопламенная реакция должна вызываться химическими процессами, отличными по своей природе от процессов обычного (т. е. не холоднопламенного) медленного окисления и включающими в свое течение значительную часть исходного углеводорода. Принятие этой концепции исключает, понятно, представление о едином химическом механизме, осуществляющемся во всей области медленного окисления углеводородов, вне зависимости от наличия или отсутствия холоднопламенных вспышек.

Основная задача настоящего исследования холоднопламенного окисления пропана, заключалась в решении вопроса о том, является ли холоднопламенная вспышка отражением окисления значительных количеств углеводорода с образованием продуктов неполного его превращения, или же она представляет собой проявление побочного и незначительного процесса, накладывающегося на основное течение реакции медленного окисления без химического ее искажения.

Нами было исследовано холоднопламенное окисление смеси $C_3H_8 + O_2$. Экспериментальная и аналитическая методики, которыми мы при этом пользовались, описаны ранее [5, 6]. Исследование проводилось при $T = 280°$ С и $p_{нач} = 420$ мм рт. ст. В этих условиях в ходе реакции возникают три холоднопламенных вспышки. Зависимость прироста давления от времени реакции изображена на рис. 1.

Считается общепринятым, что пики давления на кинетических кривых холоднопламенного окисления углеводородов имеют температурное происхождение. Мы считаем поэтому возможным и в случае пропана провести такое же «срезание» пиков, какое было сделано в случае пропилена [3], и провести кинетическую кривую по точкам, дающим прирост давления, не связанный с изменением температуры. В результате получается плав-

ная кривая зависимости прироста давления от времени (рис. 2, кривая *1*). Она имеет S-образный вид. Полулогарифмическая анаморфоза этой кривой (рис. 2, кривая *2*) показывает, что нарастание давления подчиняется экспоненциальному закону $\Delta p = N_0 e^{\varphi t}$, где $\varphi = 0{,}144$ сек.$^{-1}$. На

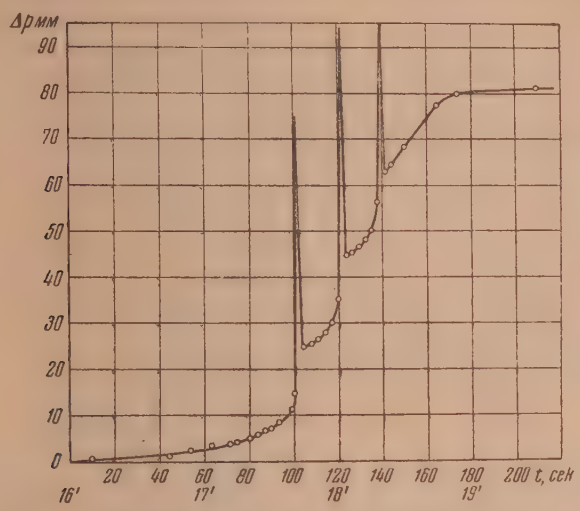


Рис. 1. Кинетическая кривая холоднопламенного окисления смеси $C_3H_8 + O_2$; $T = 280°C$; $p_{нач} = 420$ мм

кривой *w* рис. 3 приведена зависимость от времени скорости, рассчитанной по приросту давления. Как видно, максимум скорости приходится на момент времени, в который прирост давления составляет 15 мм, т. е. на момент возникновения первого холодного пламени.

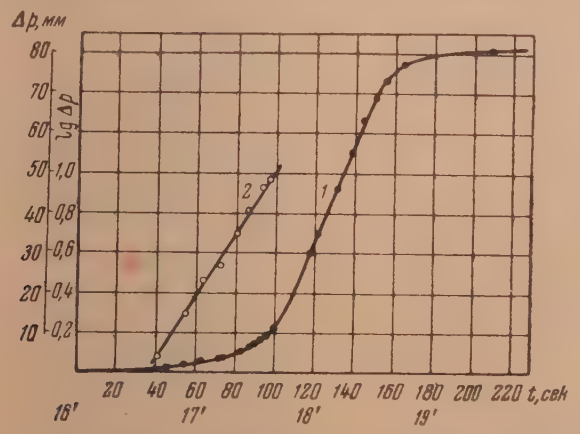


Рис. 2. Кинетическая кривая изменения давления холоднопламенного окисления пропана; кривая *1*—после срезания пиков и кривая *2* — ее полулогарифмическая анаморфоза. Смесь $C_3H_8 + O_2$; $T = 280°C$; $p_{нач} = 420$ мм

Кинетика накопления стабильных продуктов холоднопламенного окисления пропана была определена анализом реакционной смеси в различные моменты периода индукции, непосредственно перед возникновением холодных пламен, после их прохождения и в конце реакции. В качестве промежуточных и конечных веществ были констатированы пере-

киси, формальдегид, ацетальдегид, кислоты, метиловый спирт, пропилен, этилен, метан, водород, окислы углерода (CO и CO_2) и вода перекиси, как ясно из приведенной их полярограммы (рис. 4) и из зависимости от времени количества иода, выделяемого ими из кислого раствора KJ, являются приблизительно на 70% перекисью водорода и на 30% органическими перекисями.

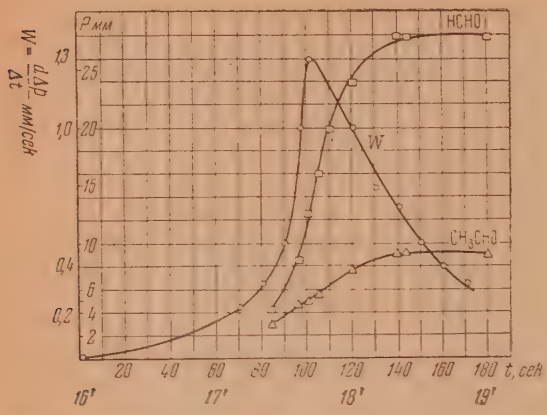


Рис. 3. Скорость изменения давления (кривая W) и концентрации альдегидов (кривые HCHO и CH_3CHO) по ходу холоднопламенного окисления смеси $C_3H_8 + O_2$; $T = 280°C$; $p_{нач} = 420$ мм

Результат анализа реакционной смеси по ходу холоднопламенного окисления пропана изображен на рис. 5 и 6 и в табл. 1. Как видно из приведенных данных, измеримая реакция начинается в последней части периода индукции. Однако в противоположность пропилену, при окислении которого альдегиды и перекиси достигают своих максимальных количеств к первому холодному пламени, здесь (в случае пропана) накопление этих продуктов продолжается вплоть до третьего холодного пламени. Из полулогарифмических анаморфоз концентрационных кривых перекисей и альдегидов (рис. 7) следует, что их накопление до третьего холодного пламени подчиняется экспоненциальному закону $c = A_0 e^{\varphi t}$. φ для перекисей вычислено равным 0,01 сек.$^{-1}$, для формальдегида — 0,017 сек.$^{-1}$, для ацетальдегида — 0,009 сек.$^{-1}$. В результате этой экспоненциально развивающейся реакции формальдегид, ацетальдегид и перекиси накапливаются к моменту возникновения третьего холодного пламени в количестве 27; 9,1 и 3,75 мм соответственно. Начиная с этого момента, дальнейшее накопление альдегидов и перекисей прекращается. При этом количества формальдегида и ацетальдегида, найденные в момент возникновения третьего холодного пламени, остаются неизменными до самого конца реакции, количество же перекисей резко уменьшается на этой последней стадии окисления.

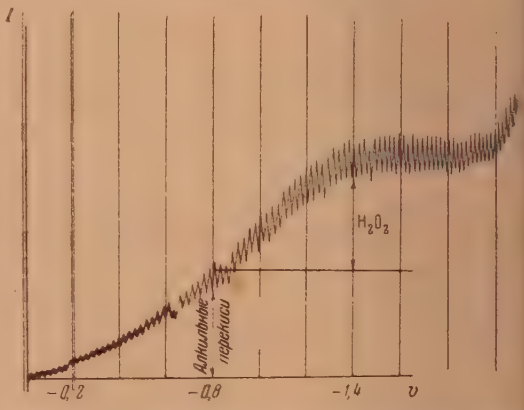


Рис. 4. Полярограмма (в 0,1 N LiCl) пробы, отобранной перед возникновением третьего холодного пламени. Смесь $C_3H_8 + O_2$; $T = 280°C$; $p_{нач} = 420$ мм

В противоположность альдегидам и перекисям накопление метилового спирта и кислот происходит непрерывно на протяжении всего холоднопламенного окисления. В конце реакции их количества достигают 45,5 и 3,6 мм соответственно.

По всему ходу холоднопламенной реакции пропана растут также ко-

личества пропилена, этилена, водорода и метана. При этом этилен и метан образуются в соизмеримых количествах, пропилен же накапливается в количествах, в 2—2,5 раза больших водорода.

В течение всего окисления непрерывно и неравномерно растет количество CO. Обращает на себя внимание, что ее накопление происходит в каждом пламени значительно быстрее, чем до или после пламени. В меньшей мере такая неравномерность накопления по ходу реакции может быть отмечена и для CO_2.

Интересно отметить, что после проведения ряда опытов наблюдается появление белого порошкообразного налета на холодных коммуникационных частях установки вблизи реакционного сосуда. Осторожным нагреванием (на спиртовке) с одновременной откачкой можно удалить этот налет.

Полученные результаты создают общую картину холоднопламенного окисления пропана. Интересно сравнить ее с установленным ранее [5, 6] химизмом верхнетемпературного окисления пропана. Это сравнение приводит к выводу, что, вопреки широко распространенной точке зрения, имеется далеко идущее совпадение в химизме окисления пропана в рассматриваемых температурных областях. В самом деле, если верхнетемпературная и холоднопламенная окислительные реакции пропана существенно различны по своему химическому содержанию, то при переходе от одной к другой можно ожидать либо качественного изменения состава продуктов окисления, либо резкого изменения в их количественном соотношении. Опыт этого, однако, не подтверждает.

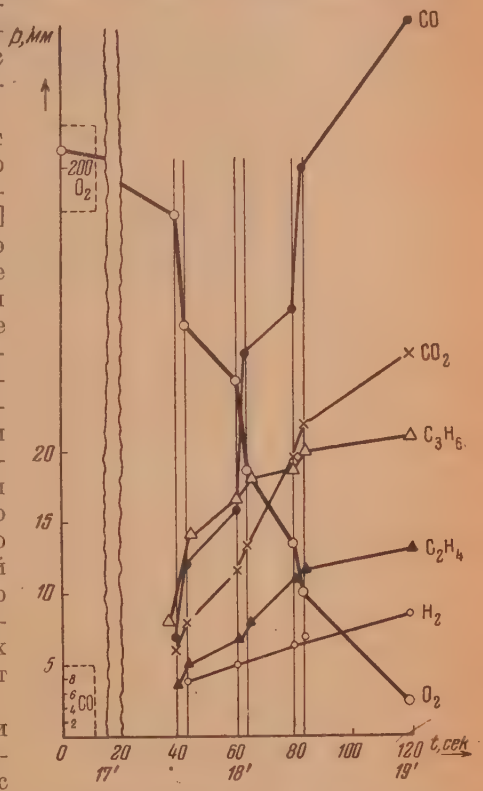


Рис. 5. Анализ по ходу холоднопламенного окисления смеси $C_3H_8 + O_2$; $T = 280°C$; $p_{нач} = 420$ мм (не растворимые в воде продукты)

Прежде всего оказывается, что и для верхнетемпературной и холоднопламенной реакции общий процесс окисления слагается из собственно окисления пропана и крекинга его. Так, например, для верхнетемпературного окисления смеси $C_3H_8 + O_2$ при 350° в конце реакции отношение количества пропана, ушедшего в собственно окисление, к количеству его, подвергшемуся в рамках общего процесса окисления крекингу, равно 0,65 [6, 7]. Для изученной в настоящей работе холоднопламенной реакции той же смеси соответствующее отношение равно 0,46. Некоторое уменьшение этого отношения вполне естественно, поскольку снижение температуры (при переходе к холоднопламенному окислению) сильнее скажется на крекинговом направлении реакции, чем на окислительном. Продукты же обоих этих направлений верхнетемпературного и холоднопламенного окисления совершенно одни и те же. Наши результаты опровергают также и то часто встречающееся в литературе утверждение, что основным химическим признаком холоднопламенного окисления углеводородов, отсутствующим у верхнетемпературной реакции, является образование органических перекисей (гидроперекисей алкилов).

Таблица 1

Анализ смеси $C_3H_8 + O_2$ по ходу холоднопламенного окисления; $T = 280°C$; $p_{нач} = 420$ мм (случай трех холодных пламен). Состав смеси в миллиметрах

Момент реакции	HCHO	CH_3CHO	Перекиси	CH_3OH	Кислоты	C_3H_6	C_2H_4	H_2	CO	CO_2	O_2
17 м. 24 с.	4,3	2,8	1,3	9,2	3						
17 » 39 »	8,5	4,7	2,5	15,8	3,6						
Перед 1-м хол. плам.	12,5	4,9	2,6	17,7	4,6	8,1	3,5	3,5	13,9	6	183
Конец 1-го » »	16,1	5,5	2,3	25,4	3,8	14	5	3,9	24	8,1	145
Перед 2-м хол. плам.	20,9	6,6	3,6	32	5,3	16,5	6,7	5,1	31,8	11,6	125
Конец 2-го » »	23,1	7,9	2,4	36	4,3	17	8	6,5	52,5	13,4	92
Перед 3-м хол. плам.	27,0	9,1	3,7	41	5,4	17,9	11	6,2	60,5	19,6	67
Конец 3-го » »	27,9	9,05	3,2	42	5	20	11,6	7	79	22	51
» реакции . . .	26,8	9,0	0,94	45	3,6	21,3	13,2	8,5	102	27	12,5

Несмотря на использование наиболее достоверного в настоящее время полярографического метода анализа органических перекисей, мы не смогли доказать их образования в процессе холоднопламенного окисления пропана в количествах бо́льших, чем при верхнетемпературном его окислении. Сами же эти количества в обоих случаях очень малы, порядка десятых процента от исходной смеси. Этот факт в совокупности с отсутствием среди продуктов окисления пропана возможных продуктов термического распада гидроперекисей пропила (ацетона и пропионового альдегида) приводит к заключению, что в изученных нами условиях верхнетемпературного и холоднопламенного окисления пропана практически отсутствует стадия образования гидроперекисей пропила.

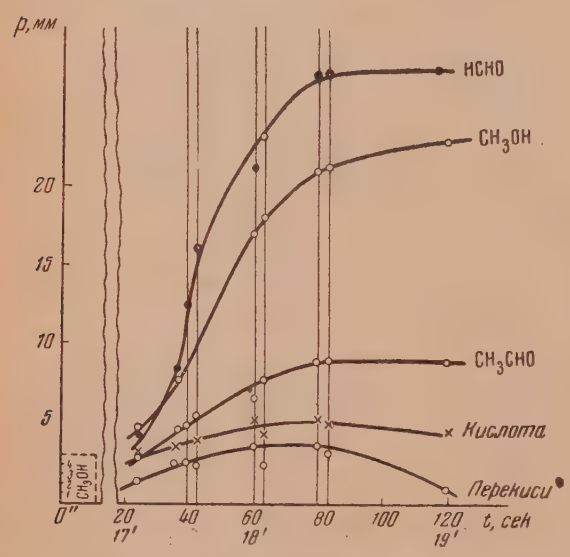


Рис. 6. Анализ по ходу холоднопламенного окисления смеси $C_3H_8 + O_2$; $T = 280°C$; $p_{нач} = 420$ мм (растворимые в воде продукты)

Из наших результатов следует также, что при переходе от верхнетемпературного к холоднопламенному окислению пропана не происходит сколько-нибудь значительного изменения и в количественном соотношении продуктов реакции. Это доказывается данными табл. 2, в которой для этих двух видов окисления проведено сравнение отношений количеств образующихся в конце реакций формальдегида к ацетальдегиду, метилового спирта к ацетальдегиду, пропилена к этилену и суммы $CO + CO_2$ к израсходованному кислороду.

Таким образом, подвергнув тщательному химическому изучению верхнетемпературное и холоднопламенное окисление пропана, мы не смогли найти заметной разницы у этих, внешне столь отличных процес-

ов ни в качественном составе продуктов реакции, ни в количественных соотношениях между этими продуктами. Такой результат, естественно, приводит к представлению о едином химическом механизме, лежащем в основе всего медленного окисления пропана и, следовательно, о небольшой роли холоднопламенной вспышки в общем ходе холоднопламенной реакции.

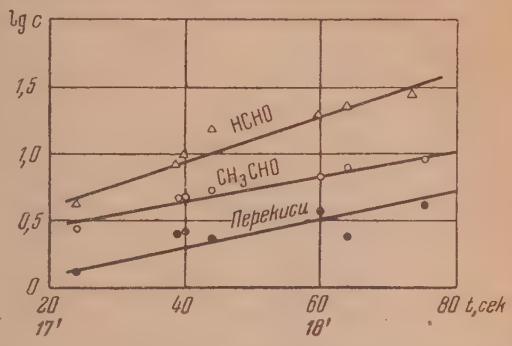


Рис. 7. Полулогарифмические анаморфозы кривых накопления альдегидов и перекисей по ходу холоднопламенного окисления смеси $C_3H_8 + O_2$; $T = 280°C$; $p_{нач} = 420$ мм

Дальнейшие подтверждения этой точки зрения можно получить при сравнении некоторых кинетических характеристик верхнетемпературного и холоднопламенного окисления пропана. Здесь в первую очередь обращает на себя внимание то, что, как было показано, в обоих случаях накопление альдегидов и перекисей вплоть до достижения максимальных количеств происходит по экспоненциальному закону. Знаменательным при этом является тот факт, что в случае холоднопламенной реакции, для которой в изученных нами условиях из трех холодных пламен первые два приходятся до установления максимальных количеств альдегидов и перекисей, полулогарифмическая анаморфоза концентрационных кривых выражается для каждого из этих веществ одной прямой линией. Это означает, что прохождение холодных пламен не меняет значения φ в уравнении $c = A_0 e^{\varphi t}$, что вряд ли согласуется с представлением о холодном пламени как о радикальном изменении процесса окисления. Далее при исследовании верхнетемпературного окисления пропана было найдено, что достижение максимумов скоростей, вычисленных по приросту давления и по расходу исходных веществ (O_2 и C_3H_8), не совпадает во времени. Для реакции, проводимой, например, при $T = 350°$ и $p_{нач} = 282$ мм, максимум скорости по приросту давления приходится на момент времени, в который $\Delta p = 17$ мм, а максимум скорости по расходу кислорода и пропана — на момент времени, отвечающий $\Delta p = 30$ мм. Установление же постоянной концентрации альдегидов и максимальной концентрации перекисей здесь, при верхнетемпературном окислении пропана, совпадает с моментом достижения максимальной скорости по расходу исходных веществ, т. е. при $\Delta p = 30$ мм [5, 6].

Таблица 2

	Верхнетемпературное окисление*	Холоднопламенное окисление
$\frac{HCHO}{CH_3CHO}$	2,6	3
$\frac{CH_3OH}{CH_3CHO}$	5,6	5,1
$\frac{CH_3OH}{HCHO+CH_3CHO}$	1,5	1,3
$\frac{C_3H_6}{C_2H_4}$	2,3	1,7
$\frac{CO+CO_2}{O_{2\,израсх.}}$	0,69	0,67

* Для установления отношений использованы аналитические данные, определенные при окислении смеси $C_3H_8+O_2$ при $T = 350°C$ и $p_{нач} = 282$ мм [5, 6].

При переходе к холоднопламенному окислению пропана кривая зависимости от времени скорости реакции, вычисленной по приросту давления, была, как показано выше (рис. 1, 2, 3), получена из кривой изме-

нения давления от времени, на которой предварительно были срезан пики давления, отвечающие холоднопламенным вспышкам. На кривы зависимости от времени расхода исходных веществ (O_2 и C_3H_8) срезани пиков, также отвечающих холоднопламенным вспышкам, уже недопустим В самом деле, увеличенное потребление кислорода и пропана дейс вительно имеет место в периоды холоднопламенных вспышек, но пос прохождения холодного пламени израсходованные в нем количества эти исходных веществ снова в смеси уже не появляются. Следовательно, срезание пиков, которое допустимо в отношении кривой изменения да ления, на которой они, как имеющие температурное происхождени ликвидируются после принятия средой температуры печи*, недопустим в отношении пиков на кривых расхода кислорода и пропана. Поэтому дл холоднопламенного окисления пропана мы можем провести сравнен только моментов времени, в которые достигаются, во-первых, максиму скорости реакции, вычисленной по приросту давления, во-вторых, пост янные концентрации альдегидов и, в-третьих, максимальная концентр ция перекисей. При этом, если сходство химических процессов для вс области медленного окисления углеводородов действительно имеет мест то для холоднопламенной реакции пропана можно ожидать такого же н совпадения момента максимума скорости, вычисленной по приросту да ления, с моментом достижения постоянных концентраций альдегид и максимальной концентрации перекисей, какое было наблюдено пр верхнетемпературном его окислении. Это предположение подтверждае ся нашими данными. Как мы видели выше, максимум скорос холоднопламенной реакции, вычисленной (после срезания пиков) приросту давления, приходится на момент времени, в который Δp $= 15$ мм, а установление постоянных концентраций альдегидов и макс мальной концентрации перекисей — на момент, в который $\Delta p = 50$ м (рис. 3). Это, несомненно, является серьезным дополнительным подтве ждением того, что единый химический процесс составляет основное с держание как верхнетемпературного, так и холоднопламенного оки ления пропана.

С этой точки зрения, холоднопламенные вспышки являются отраж нием побочного и незначительного химического превращения, и не и вызывается измеримое образование и накопление альдегидов и перек сей. Наши результаты прекрасно согласуются с таким представлени о холодных пламенах. Действительно, как было показано выше, нако ление альдегидов и перекисей происходит в период только тех холо ных пламен, которые накладываются на основной химический проце в той его части, в которой еще не достигнуты максимальные количест этих продуктов (первое и второе холодные пламена на рис. 6). В случ же, если холодное пламя возникает позже этого момента (наприме третье холодное пламя на рис. 6), в нем уже не удается констатирова дальнейшего накопления альдегидов и перекисей.

Интересно отметить, что к представлению о небольшой роли холо ных пламен в общем ходе реакции медленного окисления пришли в неда нее время и Хиншельвуд и Бардуэлл [8], изучавшие холоднопламенн окисление метилэтилкетона. Они также рассматривают холодные плам на как незначительное явление, налагающееся на основной проце окисления и представляющее собой взрыв в подходящих условиях оче незначительных количеств промежуточного вещества.

Выводы

1. Изучена кинетика по давлению и по продуктам холоднопламе ного окисления смеси $C_3H_8 + O_2$ при $T = 280°$ и $p_{нач} = 420$ мм (случа трех холодных пламен).

* Т. е. температуры реагирующей смеси до возникновения холодного пламен

2. Сравнением с изученным ранее верхнетемпературным окислением ропана показано близкое сходство в химизме холоднопламенной и верхне-емпературной реакций.

3. Вся сумма полученных данных привела к представлению о незна-ительной роли холодного пламени в общем процессе медленного окисле-ия пропана.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 18.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

. С. С. Поляк и В. Я. Штерн, ДАН, 65, 311, 1949.
. С. С. Поляк и В. Я. Штерн, ДАН, 85, 161, 1952.
. С. С. Поляк и В. Я. Штерн, Журн. физ. химии, 27, 631, 1953.
. М. Б. Нейман, А. А. Добринская и В. Н. Гнюбкин, Механизм образования холодного пламени бутана, Ун-т физико-химии и химич. тех-нологии им. Н. Д. Зелинского, М., 1940.
. Н. Я. Черняк и В. Я. Штерн, ДАН, 78, 91, 1951.
. Н. Я. Черняк, В. Л. Антоновский, А. Ф. Ревзин и В. Я. Штерн, Журн. физ. химии, 28, 240, 1954.
. В. Л. Антоновский и В. Я. Штерн, ДАН, 78, 303, 1951.
. J. Bardwell a. C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A., 205, 375, 1951.

О ДВУХ ТИПАХ ГОМЕОПОЛЯРНОЙ СВЯЗИ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

Ф. Ф. Волькенштейн

В предыдущих работах [1—4] был исследован механизм химической адсорбции одновалентного атома А на ионном кристалле типа MR (где M — символ металла, R — символ металлоида), построенном из ионов M^+ и R^-.

Было показано, что возможны следующие два типа химической связи атома А с поверхностью адсорбента:

1. Связь может осуществляться за счет валентного электрона атома А. Этот электрон оказывается в большей или меньшей степени затянутым на решетку адсорбента с атома А. Мы получаем связь одноэлектронного типа, подобную той связи, которая осуществляется в молекулярном ионе H_2^+; чем больше степень затягивания, тем прочнее связь.

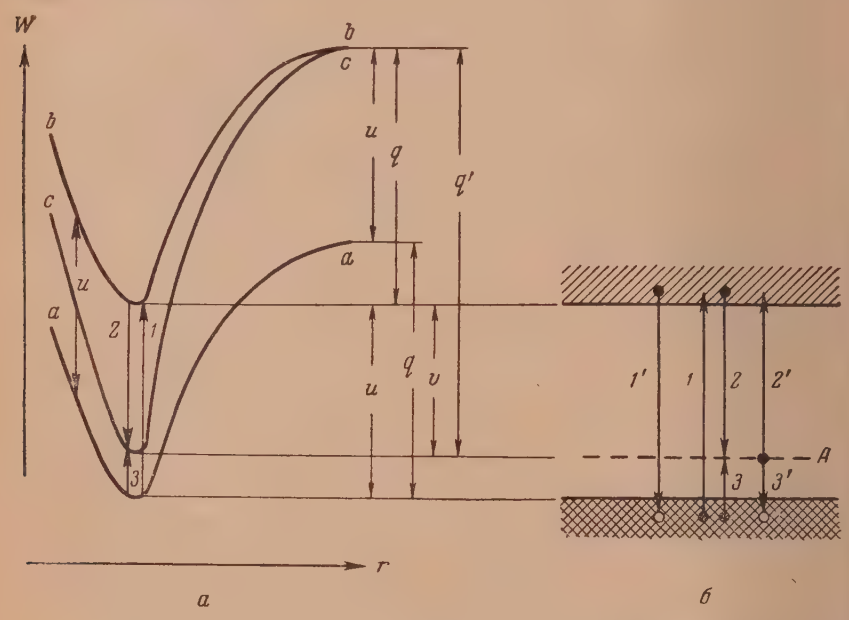


Рис. 1

По отношению к свободному электрону кристаллической решетки, странствующему в поверхностной зоне проводимости, атом А, адсорбированный таким путем, представляет собой «ловушку», т. е. является, как было показано, центром прилипания для свободного электрона. Иначе говоря, в энергетическом спектре кристалла (рис. 1,*б*) такой атом изображается уровнем-акцептором. (Рис. 1,*б* представляет собой схему электронных уровней не для валентного электрона атома А, при помощи которого осуществляется связь, а для постороннего электрона, принадлежащего решетке. Верхняя и нижняя энергетические полосы на рис. 1,*б* представляют собой, соответственно, зону проводимости и нормальную зону для поверхности кристалла.)

Таким образом атомы А, сидящие на поверхности и связанные с нею одноэлектронной связью, по отношению к свободным электронам кристалла играют роль акцеп-

орной «примеси». Электронные процессы на поверхности кристалла можно описывать а языке энергетической схемы полупроводника, содержащего примеси (схема на ис. 1,*б*). Таким описанием мы будем пользоваться в дальнейшем.

2. Если адсорбированный атом А, связанный с поверхностью одноэлектронной вязью, захватывает свободный электрон решетки, то одноэлектронная связь переходит, как было показано [3], в более прочную двухэлектронную связь. При этом свободный электрон выпадает из зоны проводимости на локальный уровень (рис. 1,*б*), . е. локализуется на поверхности около атома А.

Мы получаем гомеополярную двухэлектронную связь, подобную той, которая существляется в молекуле H_2. В этой связи участвуют валентный электрон атома А электрон решетки, заимствованный из числа свободных электронов. Переход от дно- к двухэлектронной связи изображается на рис. 1,*б* появлением электрона а акцепторном локальном уровне А. (При этом адсорбированный атом А приобреает отрицательный заряд.)

Если одноэлектронная связь настолько слаба, что ею вообще можно пренебречь, о в этом случае адсорбцию атома А можно считать практически невозможной без участия свободного электрона решетки. Именно этот предельный случай подробно рассматривался нами ранее [5 -7]. В этом случае свободные электроны, как было показано, могут трактоваться как адсорбционные центры. Исходя из представления о свободных электронах как о центрах адсорбции, оказалось возможным объяснить основные закономерности так называемой активированной адсорбции.

В настоящей статье рассматривается более общий случай, когда атомы А, адсорбированные на поверхности, могут быть связаны с нею как одноэлектронный (сравнительно слабой), так и двухэлектронной (более прочной) связью. Мы исследуем здесь условия перехода от «слабой» связи к «прочной», и обратно.

«Слабая» и «прочная» связь

Захват адсорбированным атомом А свободного электрона решетки, означающий переход от «слабой» связи к «прочной», можно рассматривать как насыщение валентности атома А. Действительно, электроположительный одновалентный атом А, адсорбированный на поверхности и связанный с нею одноэлектронной связью, сохраняет свою валентность ненасыщенной (рис. 2, *а*). С другой стороны, как мы уже отмечали [5, 7], свободный электрон решетки, странствующий по поверхностной зоне проводимости, представляет собой блуждающую по поверхности кристалла свободную валентность (рис. 2, *б*). При встрече этих двух валентностей происходит их взаимное насыщение, выражающееся в локализации электрона около атома А (рис. 2, *в*). Этот процесс энергетически выгоден. Выделяющаяся при этом энергия v равна расстоянию между локальным уровнем А и нижней границей зоны проводимости на рис. 1,*б*.

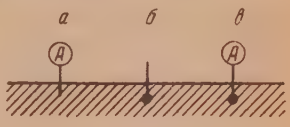


Рис. 2

Таким образом, атом А, адсорбированный на поверхности кристалла, может находиться в двух состояниях. Состояние, соответствующее «слабой» (одноэлектронной) связи, представляет собой состояние с ненасыщенной валентностью. Состояние, соответствующее «прочной» (двухэлектронной) связи, представляет собой такое состояние адсорбированного атома А, при котором его валентность насыщена.

Механизм химической адсорбции (одно- и двухэлектронная связь), количественно рассчитанный для электроположительного одновалентного атома А, может быть качественно обобщен на случай радикала, обладающего одной свободной валентностью. Такие радикалы могут появиться на поверхности при адсорбции насыщенной молекулы, т. е. молекулы, не обладающей свободными валентностями.

Действительно, рассмотрим молекулу АВ (рис. 3,*а*), построенную из двух атомов или из двух групп атомов А и В, соединенных между собой простой (одиночной) связью. При адсорбции такой молекулы связь,

соединяющая в молекуле две группы атомов, может быть разорвана свободным электроном решетки. Иначе говоря, встреча со свободным электроном может привести к диссоциации молекулы. При этом один из продуктов диссоциации (например, радикал А) оказывается адсорбированным и связанным с поверхностью двухэлектронной («прочной») связью, в которой участвует свободный электрон решетки, вызвавший диссоциацию и захваченный радикалом А (рис. 3,*б*). Другой же продукт диссоциации (например, радикал В), сохраняя свою валентность ненасыщенной,

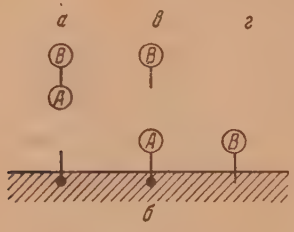


Рис. 3

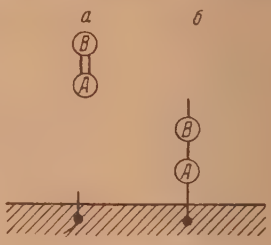


Рис. 4

уходит в газовую фазу (рис. 3,*в*) или адсорбируется на поверхности, связываясь с нею одноэлектронной («слабой») связью (рис. 3, *г*). В итоге на поверхности оказываются адсорбированными радикалы А и В, находящиеся в состоянии «прочной» и «слабой» связи и способные переходить из одного состояния в другое, что описывается как локализация или делокализация электрона решетки.

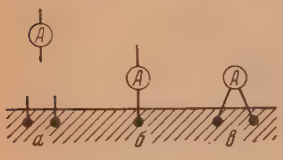


Рис. 5

Мы не будем рассматривать более сложный случай, когда в молекуле имеется не одна, а несколько простых (одиночных) связей, соединяющих попарно различные группы атомов. Примером такой молекулы может служить молекула этана C_2H_6, в которой мы имеем два типа простых связей: C — C и C — H. В этом случае вопрос о том, какая именно из простых связей будет разрываться электроном решетки, не может быть решен в общем виде и должен решаться в каждом отдельном конкретном случае.

Мы также не будем сейчас касаться того случая, когда адсорбирующаяся молекула не содержит в себе простых связей, т. е. когда отдельные атомы в молекуле связаны не одиночными, а кратными (например, двойными или тройными) связями. В этом случае захват свободного электрона адсорбированной молекулой, сопровождающийся разрывом одной из связей, не приводит, однако, к диссоциации молекулы, а приводит к тому, что молекула в адсорбированном состоянии приобретает свободную (ненасыщенную) валентность (рис. 4).

Наконец, мы оставляем пока без рассмотрения адсорбцию двухвалентных атомов или бирадикалов. В этом случае полное насыщение валентностей при адсорбции требует участия не одного, а последовательно двух электронов решетки (рис. 5).

В настоящей статье мы ограничимся рассмотрением наиболее простого случая, когда на поверхности кристалла адсорбированы одновалентные атомы (или радикалы), валентности которых могут насыщаться электронами решетки с привлечением одного электрона решетки на каждый атом (или радикал). Мы рассмотрим механизм и условия перехода таких адсорбированных одновалентных атомов или радикалов из состояния с ненасыщенной в состояние с насыщенной валентностью, и обратно.

То обстоятельство, что один и тот же атом (радикал) может быть свя-

:ан с поверхностью как «слабой», так и «прочной» связью, весьма существенно для катализа. Действительно, одни и те же атомы (или радикалы), связанные с поверхностью связями этих двух различных типов, обладают тем самым различной реакционной способностью. Можно считать (это самое простое предположение), что в реакцию вступают лишь те из адсорбированных атомов и радикалов, которые обладают ненасыщенными валентностями (т. е. находятся в состоянии «слабой» связи с поверхностью, рис. 2,*а*, 3,*г*, 4,*б*, 5,*б*), в то время как атомы и радикалы, валентности которых насыщены (т. е. которые находятся в состоянии «прочной» связи, рис. 2,*в*, 3,*б*, 5,*в*), практически не принимают участия в реакции.

Таким образом, электронами кристаллической решетки регулируется реакционная способность отдельных атомов и радикалов. Учет этого обстоятельства отражается, как можно показать, на кинетике гетерогенных реакций и оказывается существенным для понимания механизма катализа.

Заметим в заключение, что если свободные электроны, содержащиеся в поверхностной зоне проводимости, могут трактоваться как ненасыщенные валентности, блуждающие по поверхности кристалла, то таким же образом могут трактоваться и свободные дырки, содержащиеся в поверхностной нормальной зоне кристалла. Свободный электрон соответствует положительной валентности, свободная дырка означает отрицательную валентность.

Действительно, свободный электрон представляет собой лишний электрон, сидящий на ионе M^+ сверх замкнутой оболочки; свободная дырка означает недостаток электрона, возникающий в результате изъятия одного электрона из замкнутой оболочки иона R^-.

Появление свободного электрона в поверхностной зоне проводимости (т. е. появление свободной положительной валентности на поверхности кристалла) свидетельствует о том, что на поверхности кристалла среди ионов M^+ появляется нейтральный атом M. Появление свободной дырки в поверхностной нормальной зоне (т. е. появление свободной отрицательной валентности) означает, что среди ионов R^- на поверхности кристалла появляется нейтральный атом R.

Свободный электрон странствует по положительным металлическим ионам решетки M^+, передаваясь с одного иона M^+ на соседний ион M^+; свободная дырка перемещается по отрицательным металлоидным ионам R^- с одного иона R^- на соседний ион R^-.

Электроположительный одновалентный атом, или радикал A, адсорбированный на ионе M^+, удерживается на поверхности при помощи своего валентного электрона, который оказывается затянутым на решетку с атома A. Электроотрицательный одновалентный атом, или радикал B, для которого центром адсорбции является ион R^-, удерживается при помощи электрона иона R^-, который затягивается с решетки на атом B. Адсорбированному атому A на схеме электронных уровней (рис. 1,*б*) соответствует локальный уровень-акцептор; атом B на энергетической схеме изображается уровнем-донором.

Появление электрона на акцепторном уровне A свидетельствует о насыщении валентности атома A и тем самым о переходе атома A из состояния «слабой» в состояние «прочной» связи с поверхностью. Появление дырки на донорном уровне B или, иначе говоря, удаление электрона с этого уровня, означает насыщение валентности атома B, т. е. переход атома B из состояния «слабой» в состояние «прочной» связи.

Иначе говоря, электроположительный атом A, адсорбированный на ионе M^+, насыщает свою валентность за счет привлечения свободного электрона решетки, в то время как электроотрицательный атом B, адсорбированный на ионе R^-, насыщает свою валентность за счет привлечения свободной дырки.

Переход адсорбированного атома из состояния «слабой» в состояние «прочной» связи

Переходы химически адсорбированных атомов или радикалов из состояния со «слабой» в состояние с «прочной» связью и обратно регулируются электронным и дырочным газом на поверхности кристалла. Рассмотрим подробнее механизм таких переходов. Будем говорить для определенности об электроположительном одновалентном атоме А.

Обратимся к рис. 1,*а*. Кривые на этом рисунке схематически изображают энергию W системы, как функцию расстояния r атома А от поверхности кристалла (см. [1, 3]). Различные кривые соответствуют различным электронным состояниям системы.

Кривая *аа* представляет собой кривую адсорбции на невозбужденном кристалле, т. е. на таком кристалле, который не содержит свободных электронов и дырок. Минимум на этой кривой соответствует положению равновесия для атома А, связанного с поверхностью одноэлектронной связью. Глубина потенциальной ямы (теплота адсорбции) обозначена через q.

Кривая *bb* представляет собой кривую *аа*, сдвинутую вверх параллельно самой себе на расстояние u. Эта кривая является нижней границей области сплошного спектра. Она соответствует адсорбции на возбужденном кристалле, т. е. на таком кристалле, который содержит свободный электрон (в поверхностной зоне проводимости) и, соответственно, дырку (в поверхностной нормальной зоне). (Заметим, что решетка предполагается идеальной, т. е. лишенной каких-либо дефектов или примесей.) Состояние, изображающееся кривой *bb* (так же, как и состояние *аа*), соответствует одноэлектронной связи атома А с поверхностью. Глубина ямы на кривой *bb* (так же, как и на кривой *аа*) равна q.

Перевод системы с кривой *аа* на кривую *bb* (или в область сплошного спектра, лежащую над этой кривой) означает возбуждение системы, заключающееся в переводе электрона из нормальной зоны в зону проводимости. При этом характер связи адсорбированного атома А с поверхностью не меняется. Этот переход, изображенный на рис. 1,*а* и 1,*б* стрелкой *1*, может быть выражен следующей символической формулой:

$$\mathrm{AL} \rightarrow e\mathrm{L} + p\mathrm{L} + \mathrm{AL}, \qquad (1)$$

где L — символ решетки, символ eL означает электрон в зоне проводимости (иначе говоря, свободную положительную валентность на поверхности кристалла), символ pL — дырку в нормальной зоне (иначе говоря, свободную отрицательную валентность), а символ AL — атом, адсорбированный на поверхности (находящийся в состоянии одноэлектронной связи). Обратная реакция

$$\mathrm{AL} + e\mathrm{L} + pL \rightarrow \mathrm{AL} \qquad (1')$$

представляет собой реакцию рекомбинации свободного электрона со свободной дыркой (перевод системы с кривой *bb* на кривую *аа*) или, иначе говоря, аннигиляцию положительной и отрицательной валентностей, блуждающих по поверхности. Эта реакция предполагает столкновение электрона с дыркой. Реакция (1) эндотермическая, а реакция (1′) экзотермическая (теплота реакции — u, где u — ширина запрещенного участка между зонами на рис. 1,*б*).

Кривая *сс* на рис. 1,*а* соответствует адсорбции с прочной двухэлектронной связью. Глубина ямы в этом состоянии равна q' (причем, как это непосредственно видно из рис. 1,*а*, $q' > q$). Минимум на кривой *сс* соответствует положению равновесия атома А около поверхности. Связь атома А с решеткой осуществляется при этом двумя электронами: валентным электроном атома А и электроном самой решетки, локализовавшимся на поверхности около атома А. В таком состоянии валентность атома А насыщена. Такой адсорбированный атом, находящийся в двухэлектрон-

ой связи с поверхностью (т. е. в состоянии с насыщенной валентностью), ы обозначим символом AeL. На рис. 1,*б* этому соответствует закрепление лектрона на локальном уровне А.

Если адсорбированный атом, находящийся в состоянии двухэлектронной связи, отдалять от поверхности кристалла, то это будет означать, то мы поднимаемся по кривой *cc* на рис. 1,*а* слева направо от точки минимума. При этом локальный уровень А на рис. 1,*б* будет сдвигаться вверх, одтягиваясь к зоне проводимости, и в пределе (при $r \to \infty$) сольется с нею. При таком процессе десорбции (происходящем по кривой *cc*) один из двух лектронов, осуществляющих связь атома А с поверхностью, будет упониться вместе с атомом, а другой будет оставаться на решетке, постепенно елокализуясь. В пределе (при $r \to \infty$) он окажется вынесенным в зону роводимости и, таким образом, возвращенным в коллектив свободных лектронов. Иначе говоря, мы получаем в итоге разрыв валентной связи тома А с поверхностью. Этот механизм был подробно исследован в [3]. еакция десорбции может быть изображена в этом случае формулой:

$$\mathrm{A}\,e\mathrm{L} \to \mathrm{A} + e\mathrm{L}.$$

Перевод системы с кривой *aa* или *bb* на кривую *cc* означает упрочнение вязи адсорбированного атома А с поверхностью; иначе говоря, переход т одно- к двухэлектронной связи. Мы видим, что возможен как экзо-, ак и эндотермический механизм упрочнения связи. Обратный переход кривой *cc* на кривую *aa* или на кривую *bb* соответствует ослаблению вязи. Этот процесс ослабления связи опять-таки, как мы видим, может роисходить по экзо- или эндотермическому механизму. Рассмотрим одробнее эти механизмы упрочнения и ослабления связи.

Экзотермическое упрочнение связи имеет место при переходе $bb \to cc$, оторый на рис. 1,*а* изображен стрелкой *2*. При этом выделяется энергия v. а рис. 1,*б* этому соответствует выпадение свободного электрона из зоны роводимости на локальный уровень А (переход *2* на рис. 1,*б*). Локальный ровень А расположен на расстоянии v от нижнего края зоны проводиости (рис. 1,*б*). Таким образом, энергию v можно трактовать как «энерию сродства» свободного электрона решетки к адсорбированному атому адсорбированному за счет одноэлектронной связи). Такой механизм прочнения связи может происходить при столкновении свободного электона с адсорбированным атомом (находящимся в состоянии одноэлектронной связи) и сопровождается локализацией этого электрона. Таким обазом, этот механизм предполагает, что электрон предварительно был ак или иначе заброшен в зону проводимости. Уравнение реакции может ыть записано так:

$$\mathrm{AL} + e\mathrm{L} \to \mathrm{A}\,e\mathrm{L}. \qquad (2)$$

Ы имеем здесь встречу свободной валентности, блуждающей по поверхости кристалла, с ненасыщенной валентностью атома А, что приводит насыщению валентностей.

Эндотермическое упрочнение связи соответствует переходу $aa \to cc$. тот переход на рис. 1, *а* изображен стрелкой *3*. При этом затрачивается нергия $u - v$. На рис. 1,*б* этому соответствует выброс электрона из норальной зоны непосредственно на локальный уровень А (переод *3* на рис. 1,*б*). При этом в нормальной зоне образуется дырка. Уравение реакции имеет вид:

$$\mathrm{AL} \to \mathrm{A}\,e\mathrm{L} + p\mathrm{L}. \qquad (3)$$

Ы имеем в данном случае рождение на поверхности кристалла положиельной и отрицательной валентностей, из которых первая захватывается томом А (что приводит к насыщению ненасыщенной валентности ато- а А), а вторая, оставаясь свободной, начинает странствовать по поверхости.

Таким образом, упрочнение связи сопровождается исчезновением свободного электрона из зоны проводимости (экзотермический механизм) или возникновением свободной дырки в нормальной зоне (эндотермический механизм). При этом, как это видно из рис. 1,*а*,

$$q' = q + v,$$

причем предполагается, что

$$q' - q < u,$$

т. е. кривая *cc* на рис. 1,*а* не пересекается с кривой *aa*.

Эндотермический механизм ослабления связи (переход $cc \rightarrow bb$) означает выброс электрона с локального уровня А в зону проводимости. Этот переброс изображен на рис. 1,*б* стрелкой *2'*. При этом затрачивается энергия v. Уровень А освобождается от электрона; иначе говоря, адсорбированный атом А, будучи отрицательно заряжен при двухэлектронной связи с поверхностью, нейтрализуется, переходя в состояние одноэлектронной связи. Уравнение реакции:

$$\mathrm{A}\,e\mathrm{L} \rightarrow \mathrm{AL} + e\mathrm{L}. \qquad (2')$$

Мы имеем здесь разрыв валентной связи. На поверхности появляется свободная (положительная) валентность, за счет чего валентность атома А (остающегося адсорбированным) оказывается ненасыщенной.

Переход $cc \rightarrow aa$ представляет собой экзотермическое ослабление связи. Это соответствует рекомбинации электрона, локализованного на уровне А, со свободной дыркой, блуждающей в нормальной зоне. Соответствующий переход изображен на рис. 1,*б* стрелкой *3'*. Такой механизм ослабления связи предполагает наличие дырок в нормальной зоне. Этот механизм может быть записан так:

$$\mathrm{A}\,e\mathrm{L} + p\mathrm{L} \rightleftarrows \mathrm{AL}. \qquad (3')$$

Здесь опять-таки мы имеем дело с разрывом валентной связи между атомом А и поверхностью. Освободившаяся при этом положительная валентность аннигилирует с отрицательной валентностью поверхности, а валентность атома А остается ненасыщенной.

Таким образом, ослабление связи сопровождается появлением свободного электрона в зоне проводимости (эндотермический механизм) или исчезновением дырки в нормальной зоне (экзотермический механизм).

Мы видим, что переходы адсорбированного атома из состояния «слабой» связи в состояние «прочной» связи и обратно регулируются электронным и дырочным газом в кристалле. Столкновение свободного электрона решетки с адсорбированным атомом, находящимся в состоянии «слабой» связи, переводит его в состояние «прочной» связи. Наоборот, столкновение свободной дырки с адсорбированным атомом, находящимся в состоянии «прочной» связи, приводит к ослаблению связи.

«Степень связанности» адсорбированного атома

Предположим, что на единице поверхности адсорбировано N атомов данного сорта. В случае равновесия определенная часть этих атомов находится в состоянии двуэлектронной связи, т. е. в состоянии «прочной» адсорбции; пусть N' — число таких атомов. Остальные $N - N'$ атомов пребывают в состоянии «слабой» (одноэлектронной) связи с поверхностью. Отношение числа «прочно» адсорбированных атомов данного сорта к общему числу адсорбированных атомов этого сорта мы будем обозначать через η и называть эту величину «степенью связанности»:

$$\eta = \frac{N'}{N}.$$

Величина η показывает, какая доля из общего числа адсорбированных атомов данного сорта находится в состоянии «прочной» адсорбции,

или, иначе говоря, какова вероятность того, что данный адсорбированный атом будет находиться в состоянии «прочной» связи с поверхностью.

В то же время величина η характеризует относительную среднюю продолжительность жизни атома в состоянии «прочной» адсорбции. Действительно, если τ — средняя продолжительность жизни атома в адсорбированном состоянии вообще, а τ' — в состоянии «прочной» адсорбции, то

$$\eta = \frac{\tau'}{\tau}.$$

Заметим, что адсорбированный атом, находясь в состоянии «прочной» адсорбции, связан с электрическим зарядом. Электроположительный атом А удерживает около себя электрон решетки, т. е. превращен в отрицательный ион A^-. Электроотрицательный атом В связан с дыркой, т. е. превращен в положительный ион B^+.

Таким образом, величина η показывает, какая доля из общего числа адсорбированных атомов данного сорта сидит на поверхности в виде ионов. Выражаясь иначе, «степень связанности» η показывает абсолютную величину электрического заряда, сосредоточенного на адсорбированном атоме (выраженную в единицах заряда электрона). Таким образом, «степень связанности» η представляет собой в то же время «степень ионизации» адсорбированного атома [8].

Обратимся к вычислению «степени связанности» η для электроположительных атомов А и электроотрицательных атомов В. Обозначим эти «степени связанности» соответственно через η_A и η_B.

Будем пользоваться энергетической схемой примесного полупроводника. Роль «примеси» здесь играют сами адсорбированные атомы. Схема электронных и дырочных уровней такого полупроводника, содержащего примеси, представлена на рис. 6. Нижняя и верхняя зоны на этом рисунке представляют собой поверхностную нормальную зону и поверхностную зону проводимости соответственно (ось OX лежит на поверхности кристалла). Электроположительные адсорбированные атомы А изображаются на этой схеме локальными уровнями-акцепторами; электроотрицательные атомы В — уровнями-донорами. Появление электрона на уровне А или дырки на уровне В свидетельствует о переходе соответствующего атома из состояния «слабой» в состояние «прочной» связи с поверхностью.

По определению мы имеем

$$\eta_A = \frac{N'_A}{N_A}, \quad \eta_B = \frac{N'_B}{N_B}. \tag{4}$$

Здесь, очевидно (рис. 6), N_A — общее число акцепторных уровней А, N'_A — число электронов на уровнях А (т. е. число занятых уровней А); N_B — общее число донорных уровней В, N'_B — число дырок на уровнях В (т. е. число вакантных уровней В).

Таким образом, η_A и η_B представляют собой степени заполнения уровней А электронами и уровней В — дырками.

При тепловом равновесии мы имеем (согласно статистике Ферми):

$$\eta_A = \frac{1}{1 + e^{-(v - v_0)/kT}}; \quad \eta_B = \frac{1}{1 + e^{-(v' - v'_0)/k}}. \tag{5}$$

Здесь v_0 — расстояние от нижней границы зоны проводимости до уровня химического потенциала ε, v'_0 — расстояние от уровня химического потенциала ε до верхней границы нормальной зоны (очевидно, $v_0 + v'_0 = u$). Остальные обозначения ясны из рис. 6.

Мы видим, что значения η_A и η_B зависят от положения уровня химического потенциала ε в энергетическом спектре кристалла (рис. 6). Положение этого уровня определяется рядом факторов. Одним из таких факторов является температура. Уровень ε сдвигается при изменении температуры. Другим таким фактором являются примеси. При заданной температуре положение уровня ε определяется природой и концентрацией примесей, содержащихся внутри кристалла. Таким путем свойства

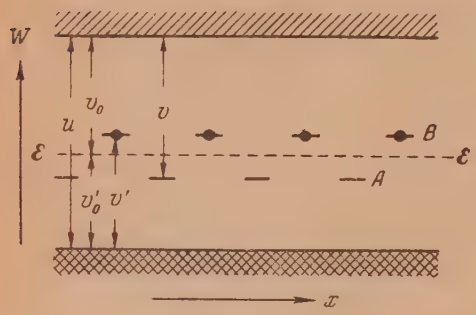


Рис. 6

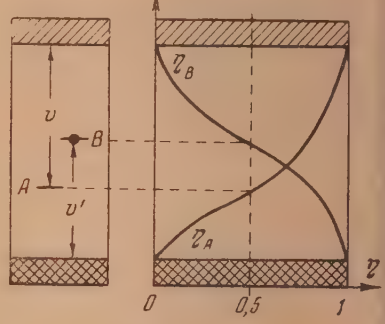


Рис. 7

объема отражаются на свойствах поверхности. (Вопрос о влиянии объема на поверхность будет специально рассмотрен в одной из следующих статей.)

На рис. 7 изображена зависимость «степени связанности» η_A и η_B от положения уровня ε. Мы видим, что «степени связанности» η_A и η_B ведут себя противоположным образом: при перемещении уровня ε снизу вверх (от нормальной зоны к зоне проводимости) «степень связанности» η_A — электроположительных атомов A возрастает, а «степень связанности» η_B — электроотрицательных атомов B падает.

Таким образом, факторы, приводящие к повышению уровня химического потенциала ε, увеличивают η_A и уменьшают η_B. Наоборот, факторы, понижающие уровень ε, увеличивают η_B и уменьшают η_A.

Определим теперь вид зависимости η_A и η_B от концентрации электронного и дырочного газа на поверхности кристалла. Обозначим эти концентрации через n и n' соответственно. Очевидно, n есть число свободных положительных, а n' — число свободных отрицательных валентностей на единице поверхности кристалла. Мы имеем

$$n = Ce^{-v_0/kT}, \qquad n' = C'e^{-v_0'/kT}, \tag{6}$$

где

$$C = G\,\frac{2\pi mkT}{h^2}, \qquad C' = G'\,\frac{2\pi m'kT}{h^2}. \tag{7}$$

Здесь m и m' — эффективные массы свободного электрона и свободной дырки; G и G' — статистические веса соответствующих зон*.

* В статье [8] в выражении для C и C' допущена ошибка (см. формулу (3'.

Формулы (6) справедливы в предположении, что уровень ε расположен достаточно глубоко под зоной проводимости и в то же время достаточно высоко над нормальной зоной, так что

$$e^{-v_0/kT} \ll 1, \qquad e^{-v_0'/kT} \ll 1. \tag{8}$$

Иначе говоря, формулы (6) означают, что электронный и дырочный газ предполагаются невырожденными.

Из (6), таким образом, следует, что

$$nn' = CC'e^{-u/kT}, \tag{9}$$

т. е. при тепловом равновесии произведение концентраций nn' есть всегда величина постоянная (для данного кристалла).

Подставляя (6) в (5), будем иметь

$$\begin{aligned} \eta_{1A} &= \frac{1}{1+\frac{C}{n}\,e^{-v/kT}} = \frac{1}{1+\frac{n'}{C'}\,e^{(u-v)/kT}} \\ \eta_{1B} &= \frac{1}{1+\frac{C'}{n'}\,e^{-v'/kT}} = \frac{1}{1+\frac{n}{C}\,e^{(u-v')/kT}}. \end{aligned} \tag{10}$$

Мы видим, что «степень связанности» η_{1A} электроположительных атомов A возрастает, а «степень связанности» η_{1B} электроотрицательных атомов B убывает при увеличении концентрации электронного газа. Чем больше при заданной температуре концентрация электронного газа на поверхности кристалла, тем большая доля электроположительных атомов A и тем меньшая доля электроотрицательных атомов B находится в состоянии «прочной» адсорбции.

Из (10), кроме того, следует, что «степени связанности» η_{1A} и η_{1B} могут регулироваться введением примеси в кристалл. Действительно, донорная примесь увеличивает, а акцепторная — уменьшает концентрацию электронного газа. Введение донорной примеси должно приводить к увеличению η_{1A} и к уменьшению η_{1B}. Введение акцепторной примеси должно действовать противоположным образом.

Выводы

В настоящей статье рассматривались процессы электронного обмена между поверхностью адсорбента и адсорбированными атомами. Иначе говоря, исследовалась роль свободных электронов решетки при химической адсорбции.

Мы ограничились наиболее простым случаем, когда на поверхности адсорбированы одновалентные электроположительные атомы, или радикалы, обладающие в свободном состоянии одной ненасыщенной положительной валентностью. Такие атомы (радикалы) могут появляться на поверхности и при адсорбции насыщенных молекул, являясь продуктами диссоциации таких молекул.

Исследование проводилось на языке энергетической схемы полупроводника, содержащего примеси, в которой роль примеси играют адсорбированные атомы.

Резюмируем основные результаты:

1. Возможны два типа связи химически адсорбированного атома с поверхностью: «слабая» (одноэлектронная) и «прочная» (двухэлектронная) связь. В состоянии «слабой» связи свободная валентность адсорбированного атома остается ненасыщенной. Переход к «прочной» связи сопрово-

ждается захватом адсорбированным атомом свободного электрона решетки. При этом ненасыщенная валентность адсорбированного атома насыщается. Это означает переход свободного электрона из зоны проводимости на локальный уровень, изображающий собой адсорбированный атом.

2. Химически адсорбированный атом может переходить из состояния «слабой» в состояние «прочной» связи, и обратно. Это означает локализацию и делокализацию свободного электрона около адсорбированного атома.

Возможен экзотермический и эндотермический механизм «упрочнения» связи. В первом случае «упрочнение» связи сопровождается исчезновением электрона из зоны проводимости; во втором случае — возникновением свободной дырки в нормальной зоне. Механизм «ослабления» связи также может быть экзотермическим или эндотермическим в зависимости от того, сопровождается ли он появлением свободного электрона в зоне проводимости или исчезновением дырки в нормальной зоне. Таким образом, переходы от «слабой» к «прочной» адсорбции обусловлены электронным обменом с поверхностью.

3. Вероятность того, что адсорбированный атом будет находиться в состоянии «прочной» связи, может быть охарактеризована величиной η, которую мы назвали «степенью связанности». Эта величина характеризует в то же время относительную среднюю продолжительность жизни адсорбированного атома в состоянии «прочной» связи. Ею определяется также степень ионизации адсорбированного атома.

Величина η зависит от концентрации n электронного газа на поверхности кристалла и, таким образом, может быть изменена в результате внешних воздействий на кристалл. Определен вид зависимости $\eta = \eta\ (n)$.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
28.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 21, 1317, 1947.
2. В Л. Бонч-Бруевич, Журн. физ. химии, 25, 1033, 1951.
3. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 26, 1462, 1952.
4. В. Л. Бонч-Бруевич, Журн. физ. химии, 27, 960, 1953.
5. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 27, 159, 1953.
6. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 27, 167, 1953.
7. Ф. Ф. Волькенштейн, Успехи физ. наук, 50, 253, 1953.
8. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 24, 1068, 1950.

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА НИЖНИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПРЕДЕЛ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

М. А. Пешкин

Известно, что концентрационные пределы распространения пламени расширяются при увеличении температуры горючей смеси. Теоретическое объяснение этого явления дает тепловая теория распространения пламени. Ниже, основываясь на простейших представлениях тепловой теории, выводится математическая зависимость изменения нижнего предела распространения пламени от начальной температуры горючей смеси.

Распространение пламени возможно, если во фронте выделяется достаточное количество тепла для подогрева прилегающих к нему слоев свежей смеси до температуры «воспламенения». Температура во фронте пламени, соответствующая этому количеству тепла, при любых условиях может быть выражена следующим образом:

$$T_{\text{в}} = \left(T_{\text{н}} + \frac{Q}{Gc_p}\right)\eta = \left(T_{\text{н}} + \frac{H_\alpha}{c_p}\right)\eta, \qquad (1)$$

где $T_{\text{в}}$ — температура во фронте пламени; $T_{\text{н}}$ — начальная температура горючей смеси; Q — тепло, выделяющееся во фронте пламени; G — количество горючей смеси во фронте пламени; $c_{\text{р}}$ — средняя удельная теплоемкость при постоянном давлении; η — коэффициент, учитывающий уменьшение температуры во фронте пламени за счет тепловых потерь; H_α — теплотворность смеси.

Для предельно бедных смесей теплотворность может быть выражена в виде:

$$H_\alpha = \frac{H_u}{1 + \alpha L_0}, \qquad (2)$$

где H_u — теплотворность топлива; α — коэффициент избытка воздуха; L_0 — теоретически необходимое количество воздуха для сгорания одного килограмма топлива.

Подставляя значение H_α в уравнение (1), получим

$$T_{\text{в}} = \left[T_{\text{н}_1} + \frac{H_u}{c_p(1+\alpha L_0)}\right]\eta. \qquad (3)$$

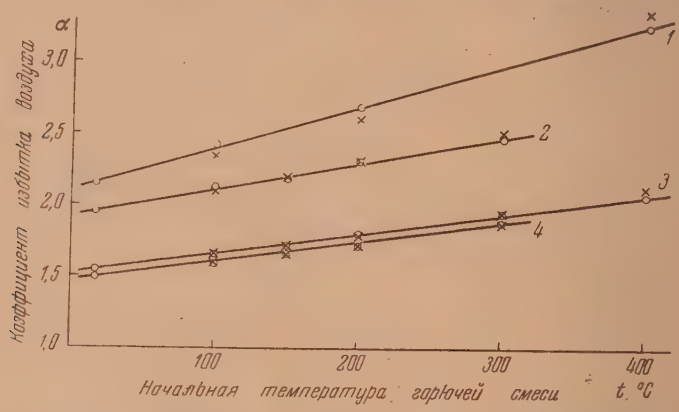
Очевидно, что при изменении начальной температуры горючей смеси изменяется и температура во фронте пламени. Поэтому достижение минимально потребной для распространения фронта пламени температуры при изменении ее начального значения может быть обеспечено при другой минимальной теплотворности горючей смеси. Температура во фронте пламени предельно бедной смеси, состав которой характеризуется коэффициентом избытка воздуха α_x, может быть выражена аналогично (3):

$$T_{\text{в}} = \left[T_{\text{н}_2} + \frac{H_u}{c_p(1 + \alpha_x L_0)}\right]\eta. \qquad (4)$$

Приравнивая уравнения (3) и (4) и пренебрегая изменением теплоемкости и условий теплопотерь из фронта, можно выразить нижний концентрационный предел при начальной температуре $T_{н_2}$, если известно значение нижнего предела распространения пламени при любой начальной температуре $T_{н_1}$:

$$\alpha_x = \frac{1}{L_0}\left[\frac{1}{\frac{1}{1+\alpha L_0} - \frac{c_p}{H_u}(T_{н_2} - T_{н_1})} - 1\right]. \quad (5)$$

По этой формуле были подсчитаны значения концентрационных пределов при различных температурах для метана, этилена, пентана и окиси углерода, причем за исходное значение был принят коэффициент избытка



Зависимость нижнего предела распространения пламени от начальной температуры горючей смеси по экспериментальным и расчетным данным. *1*— окись углерода, *2*— этилен, *3*— метан, *4* — пентан; ○ — экспериментальные данные, × — расчетные данные

ка воздуха при 17°С. (Удельная теплоемкость в этих расчетах принималась неизменной и равной $c_p = 0{,}3$.) На рисунке приведены экспериментальные точки концентрационных пределов при различных температурах [1, 2] и значение концентрационных пределов, подсчитанное для тех же температур по формуле (5). Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о возможности применения формулы (5) для подсчета изменения нижнего концентрационного предела индивидуальных углеводородов с температурой.

Поступила
30.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Рагозин, Справочник по авиационному и автомобильному топливу, Гостоптехиздат, М. — Л., 1947.
2. В. Иост, Взрывы и горения в газах, ИИЛ, Москва, 1952.

О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА ОТ pH РАСТВОРА СОЛИ (KCl)

Л. К. Лепинь и А. Я. Вайваде

Несмотря на то, что зависимость скорости коррозии железа, как и некоторых других металлов, от начального значения pH (pH_0) растворов электролитов уже подвергалась исследованию и констатировано значительное влияние при крайних его значениях и почти всякое отсутствие такового в некотором среднем интервале значений pH [1],— обычно указывается интервал от 5 до 9 (10),— тем не менее причина такого влияния pH_0 на скорость окисления металла еще не вполне раскрыта. В литературе можно встретиться с различными толкованиями этой зависимости (см., например, [2, 3]). Чаще всего эту зависимость объясняют влиянием кислорода, поскольку процесс коррозии большинства металлов в растворах нейтральных солей многими авторами относится к кислородно-абсорбционному типу. Некоторые исследователи склонны видеть в указанной зависимости также влияние свойств продуктов окисления.

Проведенные нами систематические наблюдения за изменением pH растворов солей при коррозии в них ряда металлов (алюминия, свинца, железа) привели к результатам [4], которые заставляют нас еще раз поднять и рассмотреть более подробно вопрос о зависимости коррозии от начального значения pH растворов.

Если взять растворы солей щелочных металлов с начальным значением pH ниже 7,0, то в громадном большинстве случаев при обычных условиях экспериментирования (не слишком большое отношение объема жидкости к поверхности образца металла) это начальное значение pH сохраняется на низком уровне лишь в первые, сравнительно краткие промежутки времени после погружения металла в испытуемые растворы. Эти последние должны обладать очень значительной буферной емкостью, чтобы pH раствора не отозвалось на начинающемся процессе взаимодействия металла с раствором.

Изменения pH таких растворов в указанных условиях имеют место, однако, лишь до известного предела. С течением времени устанавливается стационарный режим окисления металла, и дальнейшее течение коррозии совершается при некотором постоянном или лишь крайне медленно меняющемся значении pH. Согласно нашим наблюдениям, это стационарное значение pH отвечает области устойчивости в растворе главного продукта коррозии в данных условиях, т. е. выделяющемуся в наибольшем количестве (большей частью, это — гидроокись металла в той или иной ее модификации или его основная соль), и определяется тем, что система, заключающая окисляющийся металл + раствор соли + продукты окисления металла + находящийся над раствором газ (кислород, CO_2), представляет собой буферную систему с большой буферной емкостью.

Область устойчивости основного продукта коррозии можно в ряде случаев определить, если иметь в распоряжении равновесную кривую потенциометрического титрования щелочью (KOH или NaOH) раствора нейтральной соли данного металла с данным анионом [5]. Ибо в практически важных случаях прогрессирующего разрушения металла этот основной продукт окисления металла в солевых растворах, выделяющийся в нерастворимой форме, большей частью является вторичным (или более высокого порядка) продуктом взаимодействия первично образую-

щихся щелочи (первичного катодного продукта при резкой неэквипотенциальности поверхности) и нейтральной соли данного металла (первичного анодного продукта), если эта последняя, конечно, растворима. В противном случае имеет место, как известно, сильнейшее торможение коррозии (см., например, [6]).

Что касается растворов с начальными значениями pH >7,0, то конечный результат изменений pH может зависеть от того, реагирует или не реагирует свободная щелочь с основным продуктом коррозии, и частично также, конечно, от взаимодействия свободной щелочи с двуокисью углерода, если коррозия идет при доступе воздуха, содержащего последнюю, что часто имеет место в обычных условиях проведения опытов по коррозии.

Для уточнения вопроса о зависимости скорости коррозии железа от начального значения pH растворов была исследована в статических условиях реакция Fe + водный раствор KCl, при начальных значениях pH, варьировавших от 3,0 до 9,0, что достигалось, как обычно, добавлением к раствору хлорида калия соответствующего количества соляной кислоты или едкого кали. Были исследованы 0,1 и 1,0 *N* растворы KCl. Определялась убыль веса пластинок железа (марки 08—10) со снятием и без снятия приставших к поверхности продуктов окисления. Благодаря тому что эти продукты сравнительно легко отстают от поверхности металла, снятие производилось механическим путем, так, чтобы, конечно, не повредить металла. Параллельно с этим измерялось изменение pH растворов в ходе коррозии. Каждый опыт длился 15 дней. Температура опытов равнялась 20° С. Образцы металла погружались в раствор на 4 см ниже ватерлинии. Отношение поверхности образца к объему раствора равнялось 7 : 50. Перед опытом пластинки тщательно обезжиривались. На контрольном опыте определялось естественное изменение pH в данных условиях.

В табл. 1 указаны значения pH после одного и 15 дней коррозии и соответственно убыль веса пластинок. На рисунке те же данные представлены в графической форме.

Таблица 1

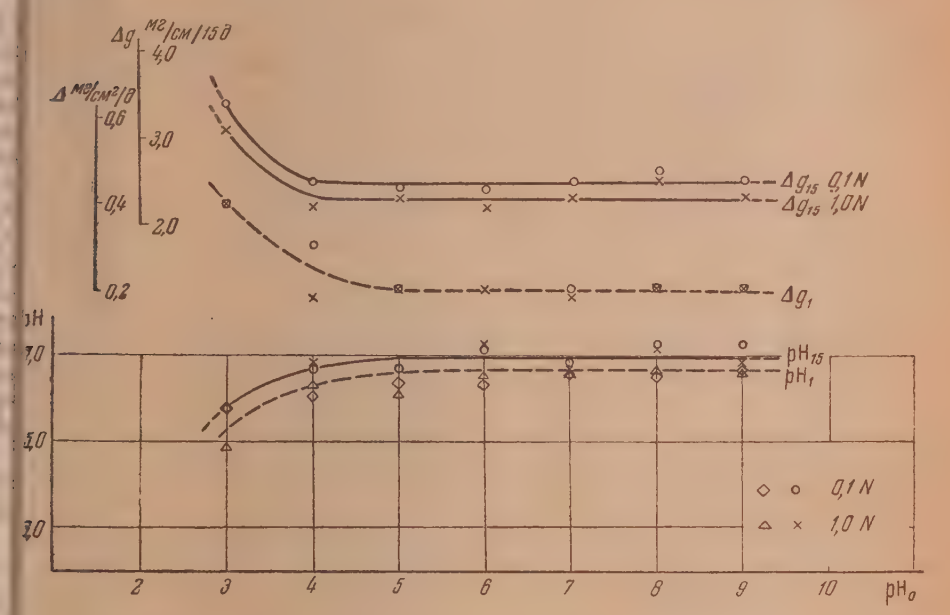
Коррозия железа в растворах 0,1 и 1,0 *N* KCl в зависимости от pH раствора

	pH_0	pH_1	pH_{15}	Убыль веса в мг/см²/15 дней (g') без снятия продуктов коррозии	Убыль веса в мг/см² (g'') после снятия продуктов коррозии через		$g''-g'$
					1 день	15 дней	
0,1 *N* KCl	3	5,75	5,7	3,1	0,41	3,4	0,3
	4	6,0	6,6	2,3	0,3	2,5	0,2
	5	6,25	6,7	2,05	0,2	2,4	0,35
	6	6,25	7,04	1,94	0,38	2,4	0,46
	7	6,50	6,8	2,2	0,2	2,5	0,3
	8	6,50	7,14	2,1	0,2	2,6	0,5
	9	6,75	7,2	2,2	0,2	2,55	0,3
1,0 *N* KCl	3	4,8	5,7	1,4	0,4	3,1	1,7
	4	6,25	6,7	1,3	0,18	2,2	0,9
	5	6,0	6,3	1,8	0,2	2,3	0,5
	6	6,5	7,16	1,95	0,2	2,2	0,25
	7	6,5	6,6	2,1	0,18	2,3	0,2
	8	6,6	7,12	2,03	0,2	2,5	0,5
	9	6,7	6,8	1,8	0,2	2,35	0,55

Как видно из приведенных данных, в растворах с $pH_0 = 4—9$, в которых окисление железа действительно идет с одинаковой скоростью, близкой к скорости коррозии железа в чистой воде (бидестиллат), pH стаби-

изируется практически при одном и том же значении, в среднем равном ,8—6,9. При $pH_0 = 3$ стационарное значение pH примерно на один порядок ниже ~5,7 и скорость коррозии соответственно выше: 3,4—3,1, место 2,5—2,3 мг/см²/15 дней.

Таким образом, найденная предшествующими исследователями [7] независимость коррозии железа от pH раствора в некотором интервале его значений определяется тем, что сравнительно быстро устанавливается одно и то же стационарное значение pH, и коррозия в действительности идет с одной и той же скоростью, не при разных значениях pH, при одном и том же его значении. С изменением стационарного значения pH меняется и скорость коррозии.



Если судить по данным проведенного нами потенциометрического титрования едким кали растворов солей закиси и окиси железа, следует заключить, что значение pH = 6,8—6,9 отвечает области устойчивости одной из форм гидроокиси железа, выделяющейся из растворов при отношении $OH^-/Fe^{+++} = 3,0$. С понижением стационарного значения pH может меняться и кристаллическая форма этой гидроокиси и содержание в продуктах коррозии примесей гидрозакиси железа, а также основных солей. В последнем случае значение pH = 5,7, остающееся постоянным в течение исследованного промежутка времени, может отвечать буферной смеси, содержащей основные соли [8].

В растворах с более высоким начальным значением pH ($pH_0 = 8—9$) — поскольку гидроокись железа реагирует со щелочью лишь в достаточно концентрированных ее растворах — можно было бы ожидать действительно независимости коррозии железа от pH_0 в этом интервале его значений. В изученном нами случае, однако, имело место падение pH, связанное, повидимому, главным образом с поглощением CO_2 из воздуха, о чем говорят и контрольные опыты. В некоторых параллельных испытаниях наблюдалось начальное падение pH ниже значения, отвечающего области стабилизации pH, которое, однако, затем восстановилось. Но может быть и другая причина этого падения.

Согласно имеющимся литературным данным [9], слой, непосредственно прилегающий к поверхности металла и не всегда легко обнаружи-

ваемый, состоит из гидрозакиси железа. Слой, граничащий с раствором, более рыхлый, легко опадающий с образца металла и накопляющийся в виде основной массы продуктов коррозии, состоит из гидроокиси железа [10]. Промежуточная фаза, образующаяся между этими двумя — внутренним и внешним — слоями, состоит из продукта взаимодействия между ними — феррита железа $Fe^{II}(Fe^{III}O_2)_2$ (магнетита). Как уже отмечено выше, образование соединений как закиси, так и окиси железа связано с образованием ионов гидроокисла или, что равнозначно, с поглощением ионов водорода. Схематически это может быть изображено уравнениями:

$$Fe + 2H_2O \rightarrow Fe^{++} + H_2 + 2OH^- \text{ или } Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{++} + H_2; \quad (1)$$

$$Fe^{++} + {}^1/_4 O_2 + {}^1/_2 H_2O \rightarrow Fe^{+++} + OH^- \text{ или } Fe^{++} + {}^1/_4 O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{+++} + {}^1/_2 H_2O. \quad (2)$$

Образование же феррита железа сопровождается поглощением OH^--ионов:

$$Fe(OH)_2 + 2FeOOH \rightarrow Fe(FeO_2)_2 + 2H_2O, \quad (3)$$

поскольку основность гидрозакиси выше основности гидроокиси, играющей в данной реакции роль кислотного гидроокисла. Последняя реакция может быть второй причиной, вызывающей изменение pH. Таким образом, выделение феррита также может частично способствовать установлению стационарного значения pH раствора. В итоге этих последовательно идущих реакций pH раствора стабилизуется на определенном значении, при котором и идет процесс дальнейшей коррозии.

Из полученных нами данных вытекает также, что влияние концентрации соли при ее изменении в 10 раз незначительно, но все же может быть констатировано: отношение g'' в $0{,}1N$ растворе к этой же величине в $1{,}0N$ растворе равно в среднем 1,09 (на 15-й день). Повидимому, это, хотя и незначительное, уменьшение коррозии в более концентрированных растворах обусловлено тем, что осадок в $1{,}0N$ растворе KCl несколько более прочно сцеплен с поверхностью металла, чем осадок, образующийся в $0{,}1\ N$ растворе. Среднее значение $g'' - g'$ (см. табл.) для $0{,}1\ N$ равно $\sim 0{,}33$, для $1{,}0\ N$ KCl $\sim 0{,}48$ мг/см² /15 дней, т. е. $\sim$ в 1,5 раза больше.

Мы склонны приписать причину некоторого торможения коррозии в более концентрированных растворах KCl($\geqslant 1{,}0N$) электрокинетическим свойствам осадка: некоторому повышению ζ потенциала на поверхности его частиц, и, в силу этого, некоторому усилению электрофоретической блокировки соответствующих участков поверхности металла. Это предположение требует, конечно, дополнительных доказательств, главным образом из-за указанного сложного строения защитной пленки из продуктов окисления, непосредственно прилегающей к поверхности металла.

На основании всего изложенного можно думать, что скорость суммарного процесса взаимодействия железа с водным раствором соли в атмосфере воздуха определяется главным образом скоростью реакции (1), т. е. реакцией $Fe + H_2O$, механизм которой ближе здесь нами не рассматривается, а не скоростью поглощения и диффузии кислорода, хотя именно в присутствии кислорода и образуются те основные продукты, которые в данных условиях вызывают стабилизацию pH. К этому заключению приводят нас, во-первых, резкая зависимость скорости коррозии от стационарного значения pH раствора, а во-вторых, тот факт, что растворимость кислорода, при прочих равных условиях, с уменьшением pH, как известно, снижается, тогда как скорость коррозии, как показано, напротив, возрастает примерно на 35—36% при понижении стационарного значения pH с 6,8 до 5,7.

Выводы

1. Изучена в статических условиях скорость коррозии железа (сталь марки 08—10) в растворах KCl при начальных значениях pH (pH_0) от 3,0 до 9,0 в атмосфере воздуха при малом соотношении между объемом жидкости и поверхностью образца металла.

2. Показано, что скорость коррозии железа в указанных условиях при неизменной концентрации соли определяется стационарным значением pH, которое устанавливается в растворе через сравнительно короткий промежуток времени после погружения металла в раствор.

3. Во всех растворах с $pH_0 = 4 - 9$ это стационарное значение pH одно и то же и равно 6,8—6,9, что соответствует району устойчивости гидроокиси железа — основного продукта коррозии железа в изученных условиях. Во всех этих растворах коррозия идет с одинаковой скоростью.

4. В растворах с $pH_0 = 3$ стационарное значение pH на один порядок ниже ~5,7, что связано с изменением в составе и в свойствах продуктов окисления. С уменьшением стационарного значения pH изменяется скорость коррозии, соответственно возрастая.

Академия наук Латвийской ССР
Институт химии
Рига

Поступила
1.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. См., например, И. Л. Розенфельд, Журн. физ. химии, 25, 732, 1951; а также Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, Металлургиздат, 1952, стр. 153.
2. Ю. Р. Эванс. Коррозия, пассивность и защита металлов, Госуд. н-т. издат. литературы по черной и цветной металлургии, 1941, стр. 404 и след.
3. Г. В. Акимов. Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946 г., стр. 373.
4. Л. Лепинь и А. Вайваде. Latv. PSR Zinātņu Akad. Vēstis, 43, 277, 1951.
5. Л. Лепинь и А. Вайваде, Журн. физ. химии, 27, 217, 1953.
6. Л. Лепинь Л. Вайваде, З. Ошис и А. Стипрайс, Latv. PSR Zinātņu Akad. Vēstis, 28, 95, 1949.
7. W. Whitman, R. Russel a. V. Altieri, Ind. Eng. Chem., 16, 665, 1924.
8. W. Feitknecht u. G. Keller, Zeit. f. anorg. Chem., 262,, 61, 1950.
9. A. Girard. Цит. по Ю. Р. Эванс, loc. cit. стр. 223
10. Л. Лепинь и З. Ошис, Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis, 76, 119, 1953.

ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Н. П. Жук и Б. В. Линчевский

Химическая коррозия металлов и сплавов в газах при высоких тем пературах, называемая газовой коррозией, имеет большой практически и научный интерес. Особенно страдают от газовой коррозии металлы в те случаях, когда они находятся в контакте с окислительной атмосферой пр высокой температуре. При этом их поверхность покрывается пленко окислов, толщина и свойства которой зависят от состава металла и газо вой среды, времени окисления, температуры и т. д.

М. В. Ломоносов первый высказал мысль (1748 г.) и впоследствии в своих известных опытах по прокаливанию металлов в запаянных ре тортах, практически подтвердил ее (1756 г.), что причиной окисления ме таллов является воздух, за счет которого происходит увеличение веса мо талла [1]. Это была первая научная теория окисления металлов, заложив шая основы современного учения о химической коррозии металлов.

Газовая коррозия металлов и сплавов, в первую очередь газовая коррозия важ нейших материалов современной техники (железа и стали), неоднократно привлекал внимание исследователей. Установлено, что железо при окислении кислородом образуе последовательно четыре твердые фазы: гематит, магнетит, вюстит (твердый раство кислорода в FeO) и твердый раствор кислорода в железе [2,3]. Рядом исследователе определены граничные концентрации кислорода для этих соединений и методо рентгеноструктурного анализа установлен тип решеток каждой из фаз [3].

Рост пленок продуктов химической коррозии на металлах во времени подчиняетс линейному, параболическому и логарифмическому законам. Установлению и объясне нию этих закономерностей посвящены работы многих исследователей [4—13]. Рос окисной пленки на железе во времени при температурах до 385° С подчиняется лога рифмическому закону [4], а при более высоких температурах наблюдается парабо лическая зависимость [14—15].

Пфейль [2] указал на возможность объяснения роста окалины на поверхност железа, нагреваемого в атмосфере воздуха, при помощи двухсторонней встречно диффузии железа и кислорода через пленку окислов. Вагнер [7], высказав предполо жение о том, что процесс роста пленки является результатом работы гальванического элемента «металл — пленка — реагент», связанной с движением в пленке ионов электронов, вывел уравнение, выражающее постоянную параболического закона окис ления через независимые электрохимические постоянные. Эванс [6] предложил боле общее уравнение, применимое как для очень тонких, так и для сравнительно толсты пленок. Предполагая, что процесс роста окисной пленки определяется диффузие кислородных атомов, Валанси [8] вывел параболическое уравнение, объединяюще в себе временну́ю и температурную закономерности и зависимость от давления. Дл объяснения процессов образования окисных пленок Мотт [9] использует в своих тео риях аппарат квантовой механики. П. Д. Данковым с сотрудниками [11] исследован строение и механизм образования окисных пленок на металлах с широким применение рентгенографических и электронографических методов, в частности, проведены иссле дования, выясняющие причины появления предела утолщения естественных защитны пленок. На основании этих работ им были сформулированы принципы ориентационно и размерного соответствия при образовании новой фазы и механизм начальных стади окисления. В своей теории окисления металлов при низких температурах А. А. Смир нов допускает диффузию сквозь пленку окислов нейтральных атомов как металла, та и кислорода ([3], стр. 78). Образование защитных пленок, по А. А. Смирнову, имее место в тех случаях, когда диффузия кислорода внутрь идет значительно медленнее чем диффузия металла наружу. И. Н. Францевич [13], исходя из чистоэлектро химического механизма формирования окисных пленок при высоких температурах вывел общее уравнение, связывающее устойчивость металла не только с защит ными свойствами пленки окислов, но и со свойствами самого окисляющегос металла.

Влиянию легирования и состава газовой атмосферы на жаростойкость сталей и сплавов посвящено много исследований, обзор которых дан М. М. Романовым и Ф. Н. Вер [16], Эвансом [6], Ф. Ф. Химушиным [17], Г. В. Акимовым [18] и др.

Зависимость скорости окисления металлов от температуры выражается экспоненциальным законом. Исследования В. И. Архарова по влиянию температуры на окисление железа и стали [3], в результате которых ему в основном удалось построить структурную картину процесса окисления металлов, установили усиление окисляемости стали с образованием вюстита в окалине, объясняемое малым защитным действием структуры вюстита при газовой коррозии. Хорошее защитное действие наблюдалось у окислов, обладающих шпинельной структурой. На этой основе В. И. Архаровым сформулирован принцип жаростойкого легирования, согласно которому оптимальными являются такие легирующие компоненты, которые предотвращают образование вюститной фазы в окалине и благоприятствуют образованию окислов шпинельной структуры с возможно меньшим параметром решетки. Критика некоторых положений, высказываемых В. И. Архаровым, равно как и недостаточности проведенного им исследования температурного влияния, дана одним из авторов настоящей статьи [19]. Там же указывалось на теоретическое и практическое значение правильного понимания истолкования влияния температуры в широком ее интервале на скорость реактивной диффузии вообще и для случая окисления железа и стали, в частности, равно как и новых отмеченных отклонений для окисления стали при температурах около 800 и 900° С. Одновременно с ростом вюститной фазы имеет место и увеличение количества Fe_3O_4 и Fe_2O_3. Кинетика роста этих фаз исследована Бенаром [20]. Исходя из опытных данных, им сделан вывод о решающей роли химической реакции в скорости образования Fe_2O_3 и Fe_3O_4 до 900° С и диффузии — для FeO; значение энергии активации, равное 36 000 кал, он относит к диффузии железа в решетку закиси железа. Эвис и др. [21] полагают, что рост каждого слоя окалины имеет диффузионное ограничение.

Исходя из предположения, что легирующий компонент образует на поверхности металла защитный окисел из чистого легирующего компонента, препятствующий окислению основного металла, Н. Д. Томашовым [22] сформулированы основные свойства, которыми должен обладать легирующий компонент. Теории окисления бинарных сплавов посвящены работы А. А. Смирнова [23], связывающего изменение скоростей диффузии компонентов сплава в окисной пленке, зависящих от состава окисла, с изменением этого состава по мере удаления от границы раздела металл—окисел. Критическое рассмотрение одного из основных положений теории окисления сплавов А. А. Смирнова позволило П. Д. Данкову [24] найти новые пути исследования вопроса и развить свою теорию окисления сплавов.

По вопросу влияния превращений в металле на скорость его окисления в литературе имеется сравнительно ограниченный материал. Г. В. Акимов [18], в противоположность Хейндльгоферу и Ларсену [14], предполагает различие в скоростях газовой коррозии α- и γ-железа в воздухе. Портевен с сотрудниками [15] нашли излом прямой $\lg k = f(1/T)$ для железа при температуре, соответствующей переходу $\alpha \rightleftarrows \gamma$. Такое же влияние $\alpha \rightleftarrows \gamma$ превращения на скорость процесса коррозии железа в CO_2, насыщенной водой, отмечено при температуре около 960° С [25]. Улигом [26] высказана мысль о том, что при переходе точки магнитного превращения скорость окисления должна меняться.

Образующаяся при окислении металла окалина имеет многочисленные нарушения своей структуры: трещины, пузыри, срезы, вспучивания и т. д. Механизму разрушения окисных пленок при их росте посвящен ряд работ, результаты которых обобщены Н. Д. Томашовым [22]. Эвансом [27] сделана попытка построить теорию окисления на основании возникновения в окалине пузырей и каверн.

При окислении углеродистых материалов на явление окисления накладывается дополнительный эффект обезуглероживания, т. е. обеднения углеродом поверхностного слоя металла. Обезуглероживание подробно рассматривается в работах Г. В. Акимова [28], А. В. Смирнова и Л. В. Белоручева [29], Роуланда, Антгрува, Зиберта [18, 30] и др. Соотношение скоростей окисления и обезуглероживания определяет толщину слоя обезуглероженного металла и прирост или убыль в весе исследуемых образцов.

Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных окислению металлов и сплавов, в том числе железа и стали, многое в этом процессе остается еще недостаточно ясным. Отсутствуют исследования по кинетике окисления железа и стали в достаточно широком интервале температур. Неясно влияние отдельных фаз в окалине и превращений в металле на скорость и механизм окисления. Нет достаточно надежного критерия жаростойкости металлов и сталей. В целях восполнения этих пробелов и было предпринято настоящее исследование кинетики окисления железа и сталей единой методикой в широком интервале температур.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Для исследования кинетики окисления железа и стали и влияния на нее температуры нами был выбран метод непрерывного взвешивания образцов, дающий возможность получить всю кривую коррозия — время на одном образце. Схема установки приведена на рис. 1.

Из исследуемых материалов изготовлялись плоские образцы: прямоугольные — из листового материала, или в виде шайб — из пруткового материала. Края образцов закруглялись, и для подвески образцов в них просверливались отверстия диаметром 2 мм. После обработки на шлифовальном станке образцы стандартно зачищались тонкой наждачной бумагой до исчезновения следов грубой обработки, точно измерялась поверхность каждого образца, а затем производилось обезжиривание образцов протиранием кашицей венской извести с последующей сушкой.

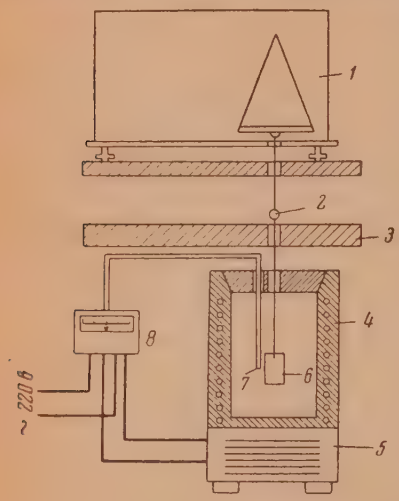


Рис. 1. Схема установки: *1* — аналитические весы, *2* — платиновый подвес, *3* — изолирующий экран, *4* — печь, *5* — трансформатор, *6* — образец, *7* — термопара, *8* — терморегулятор

Исследуемый образец подвешивался на платиновой проволоке к чашке аналитических весов, взвешивался вместе с платиновым подвесом, а затем помещался в предварительно нагретую до необходимой температуры вертикальную печь сопротивления. Постоянство температуры в печи во время опыта поддерживалось двухпозиционным терморегулятором в пределах ±10°. Изменение веса образца определялось на аналитических весах, к которым был подвешен образец, через определенные промежутки времени с точностью 0,0002 г. Общая относительная ошибка измерений составляла 5—7%. Опыт длился от 60—80 мин. до 200—300 мин. (при низких температурах). Как правило, при данной температуре исследовалось 3—4 образца каждого металла, в отдельных случаях и большее число образцов, до получения удовлетворительной сходимости результатов.

Кинетика окисления железа и сталей исследовалась длительными опытами в интервале температур 400—1100° С через каждые 100 градусов: 400, 500, 600° и т. д. Для более детального выяснения влияния температуры проводились дополнительные испытания при промежуточных температурах: 450, 550, 650° и т. д., которые длились в большинстве случаев не более 60 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При помощи описанной выше методики была исследована кинетика окисления следующих материалов: электролитического железа, армко железа, стали 3, стали ДС, стали У9 и стали 20Х3. Химический состав подлежащих исследованию материалов приведен в табл. 1. Было исследовано образцов: электролитического железа — 42, армко железа — 40, стали 3 — 34, стали ДС — 39, стали У9 — 36, стали 20Х3 — 35; всего 226 образцов.

Непрерывное наблюдение за изменением веса образцов в процессе их окисления в воздухе дало возможность получить для каждого из исследованных материалов кривые коррозия — время при разных температурах. На рис. 2 представлена такая кривая для окисления железа армко при температуре 800° С, соответствующая нормальному росту окисной пленки во времени по параболическому закону. На рис. 3 приведены более сложные кривые, полученные при испытании трех образцов стали 20Х3 при той же температуре и иллюстрирующие периодическое нарушение

Таблица 1

Химический состав исследованных материалов

Материал	Химический состав (в %)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
Железо электролитич.	<0,01	Следы	Следы	—	<0,001	—	—	—
Железо армко	0,02	—	0,14	—	—	—	—	—
Сталь 3	0,14	—	0,40	0,025	0,043	—	—	—
Сталь ДС	0,18	0,19	0,66	0,02	0,028	0,48	0,38	0,45
Сталь У9	0,89	0,25	0,27	0,01	0,025	—	—	—
Сталь 20Х3	0,23	—	0,43	—	—	2,44	—	—

плошности окалины в процессе ее роста во времени. На рис. 4 даны кривые коррозия — время при некоторых температурах для стали У9, которые показывают, что для одного и того же материала, наряду с нормальным ростом окисной пленки при одних температурах, наблюдаются явления нарушения сплошности окалины при других температурах.

Рост пленки окислов на железе и стали во времени, как известно, может быть представлен параболическим уравнением:

$$\Delta g^n = k\tau, \qquad (1)$$

где Δg — увеличение веса, отнесенное к единице поверхности металла, k — постоянная, τ — время. Вычерчивание опытных данных в координатах $\lg \Delta g - \lg \tau$ должно давать прямую

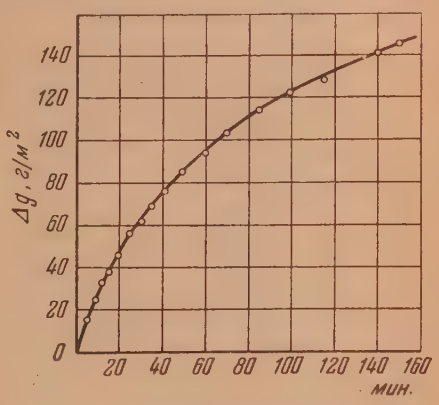


Рис. 2. Окисление железа армко в воздухе при 800° С

$$\lg \Delta g = \frac{\lg k}{n} + \frac{\lg \tau}{n}, \qquad (2)$$

и углу наклона которой может быть найден показатель параболической зависимости $n = \operatorname{ctg} \alpha$ и постоянная k, так как $\frac{\lg k}{n} = \lg \Delta g$ при $\tau = 1$.

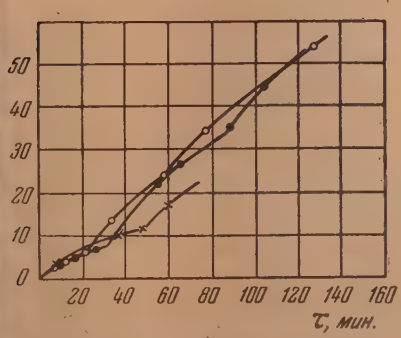


Рис. 3. Окисление трех образцов стали 20Х3 в воздухе при 800° С

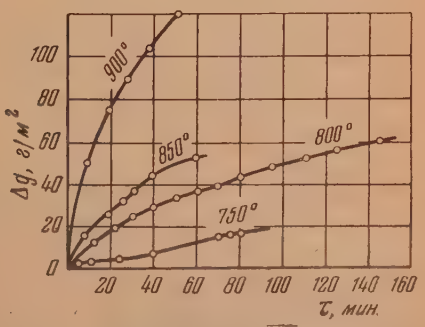


Рис. 4. Окисление стали У9 в воздухе при разных температурах

Результаты такой обработки усредненных опытных данных представлены на рис. 5, из которого видно, что окисление железа и стали во вре-

мени хорошо количественно описывается параболическим уравнение с постоянным для данной температуры показателем n. Перелом прямо $\lg \Delta g = f(\lg \tau)$ для эвтектоидной стали У9 при 750° С (рис. 5,*д*) следує отнести за счет кинетики перлитного превращения: при температур

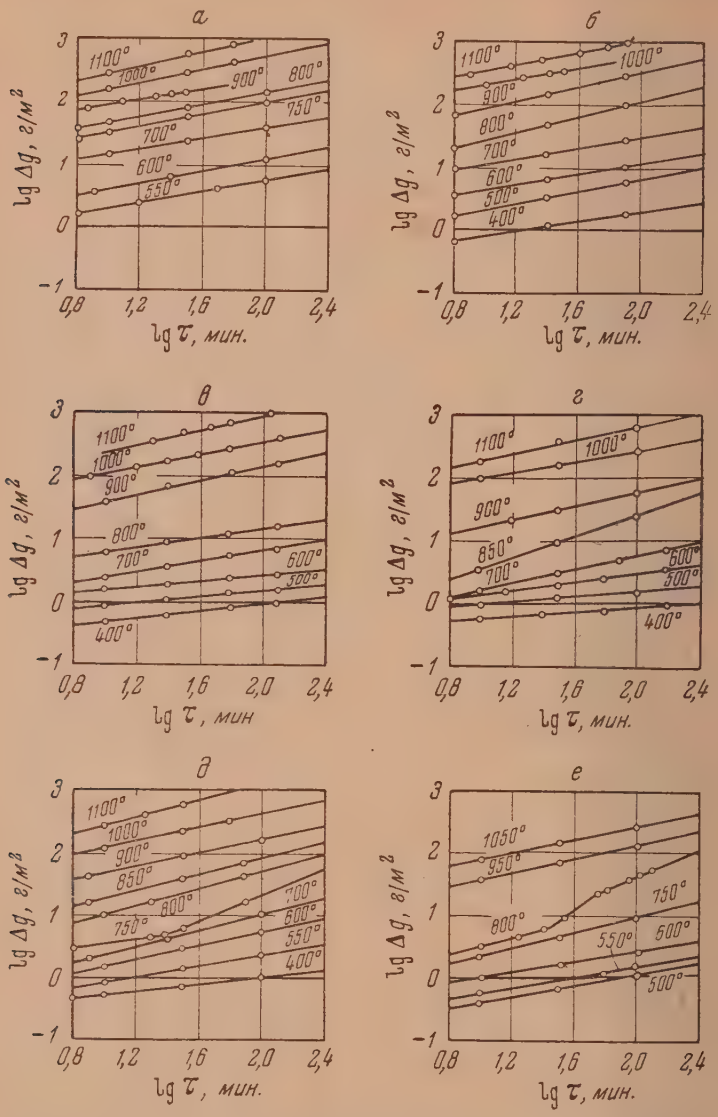


Рис. 5. $\lg \Delta g = f(\lg \tau)$ для окисления в воздухе при разных температурах: *а* — электролитического железа, *б* — железа армко, *в* — стали 3, *г* — стали ДС, *д* — стали У9, *е* — стали 20Х3

750° С перлит превращается в аустенит. Нарушение линейного ход прямой для стали 20Х3 при температуре 800° С (рис. 5, *е*) связано с нару шением сплошности окалины в процессе окисления (см. рис. 3).

Из рассмотрения графиков $\lg \Delta g$ — $\lg \tau$ следует также вывод чт показатель параболической зависимости для каждого из исследо ванных материалов изменяется в довольно широких пределах с измен нием температуры опыта. В табл. 2 приведены значения этого показа

эля для всех исследованных материалов при разных температурах, ычисленные из угла наклона прямых $\lg \Delta g = f(\lg \tau)$.

Таблица 2

начения показателя параболической зависимости $\Delta g^n = k\tau$ для окисления железа и сталей в воздухе при разных температурах

t°C \ n	Железо электролитич.	Железо армко	Сталь 3	Сталь ДС	Сталь У9	Сталь 20Х3	Среднее значение
400	2,5	2,4	3,9	5,4	3,6	—	3,6
450	2,2	—	—	—	—	—	—
500	1,9	2,0	4,0	5,3	—	2,4	3,1
550	2,2	—	—	—	2,3	2,4	—
600	2,2	2,3	4,1	2,8	2,0	2,5	2,5
650	—	—	—	—	1,5	—	—
700	2,6	2,2	2,6	1,9	1,6	—	2,2
750	2,1	—	—	1,8	—	1,7	—
800	2,1	1,5	2,7	1,3	1,5	1,4	1,75
850	—	—	—	1,1	1,7	—	—
900	2,5	1,7	1,9	1,8	1,9	1,2	1,8
950	—	—	—	1,9	2,1	1,9	—
1000	1,7	2,0	2,0	2,1	1,9	2,1	2,0
1050	—	—	—	2,2	1,5	1,8	—
1100	1,7	1,9	2,0	1,9	1,6	1,9	1,8

Таким образом, квадратичная парабола, следующая из обычного диффузионного механизма окисления металлов, является лишь частным случаем при окислении железа и стали. Окисление последних во времени идет по параболическому закону, показатель которого n изменяется с изменением температуры. В связи с этим представляется произвольным истолкование некоторыми исследователями опытных данных по окислению железа во времени, как подчиняющихся уравнению $\Delta g^2 = k\tau$.

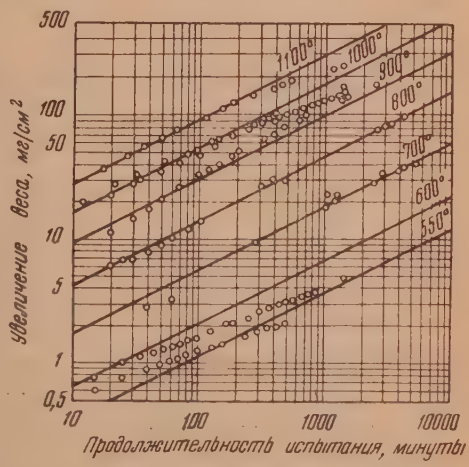


Рис. 6 $\lg \Delta g = f(\lg \tau)$ для окисления мягкой стали (0,04% C, 0,06% Mn, 0,01% Si) в воздухе при разных температурах (Хейндльгофер и Ларсен [14])

Так, Хейндльгофер и Ларсен [14] проводят прямые $\lg \Delta g - \lg \tau$, соответствующие $n = 2$, несмотря на значительное отклонение опытных данных от этой зависимости при температурах 550, 600, 900 и 1000° С (рис. 6). Опытные данные Т. Н. Крыловой [10] также не охватываются квадратичной параболой. Такой упрощенный подход только затрудняет выяснение истинного механизма окисления и факторов, влияющих на него.

Для оценки влияния температуры на скорость окисления исследованных материалов нами было сопоставлено увеличение веса образцов за первый час окисления, т. е. за время, в течение которого в окалине не успевают возникнуть большие внутренние напряжения и нарушения сплошности окалины мало сказываются на ходе процесса ее образования. Эти данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Увеличение веса за первый час окисления железа и сталей в воздухе при разных температурах

t° C \ Δg г/м²час	Железо электролитич.	Железо армко	Сталь 3	Сталь ДС	Сталь У9	Сталь 20Х3
400	1,38	1,82	0,81	0,72	0,85	0,33
450	2,18	2,82	1,00	0,93	1,12	0,54
500	3,23	4,46	1,28	1,26	1,48	0,81
550	4,46	4,66	1,51	1,90	1,86	1,15
600	7,40	10,0	2,29	2,76	2,63	1,78
650	16,2	15,8	3,38	3,54	4,16	2,82
700	33,1	25,7	4,67	4,56	6,16	4,46
750	63,0	44,6	6,30	6,02	11,5	6,75
800	112	87,0	15,8	15,9	28,8	15,1
850	200	138	39,8	44,6	56,6	43,6
900	282	229	112	79,0	105	77,6
950	363	331	174	141	191	100
1000	500	467	282	224	332	151
1050	630	630	457	340	536	204
1100	760	831	630	512	890	275

Графики зависимости скорости окисления от температуры имеют вид восходящих кривых, плавный ход которых имеет нарушения, сходные с установленным Г. В. Акимовым для стали У6 при $t = 800—850°$ С [18]. Однако подобный способ изображения температурного влияния не дает возможности уловить все изменения в процессе окисления. Температурная зависимость химической коррозии может быть представлена уравнением:

$$\Delta g = Ae^{-Q/RT}, \tag{3}$$

которое в координатах $\lg \Delta g$ — $1/T$ преобразуется в уравнение прямой:

$$\lg \Delta g = \lg A - \frac{Q}{2{,}303RT}. \tag{4}$$

Из угла наклона этой прямой α может быть определено значение энергии активации процесса $Q = -2{,}303\ R \operatorname{tg} \alpha$, характеризующей изменение скорости процесса с температурой. Всякие изменения хода процесса окисления металлов могут быть обнаружены при рассмотрении графика $\lg \Delta g = f(1/T)$ и энергий активации, соответствующих отдельным его участкам [19]. Результаты такого рода обработки опытных данных представлены на рис. 7 и в табл. 4.

Для всех исследованных материалов график температурной зависимости окисления в координатах $\lg \Delta g = f(1/T)$ представляет ломаную прямую, что указывает на то, что линейная зависимость между логарифмом скорости процесса и величиной обратной абсолютной температуры соблюдается во всем исследованном интервале температур, но с различными коэффициентами пропорциональности на отдельных участках этого температурного интервала, которым соответствуют разные значения энергии активации.

Первое изменение угла наклона прямых $\lg \Delta g = f(1/T)$ в сторону более сильного ускорения окисления с ростом температуры (повышение энергии активации Q) наблюдается в районе температур 500—600° С и происходит, как это было показано В. И. Архаровым [3], вследствие появления в окалине вюстита. У железа (электролитического и армко), стали 3, стали У9 и стали 20Х3 этот излом имеет место при температуре 570—580° С,

Таблица 4

Энергия активации процесса окисления железа и сталей в воздухе на отдельных участках графика $\lg \Delta g = f(1/T)$

Энергия активации, кал / Материал	До возникновения FeO	От точки образования FeO до точки Кюри		От точки Кюри до точки перехода Fe-α → Fe-γ		Выше точки перехода Fe-α → Fe-γ	
	Q_1	Q_2	Q_2/Q_1	Q_3	Q_3/Q_2	Q_4	Q/Q_3
Железо электролитич.	9 000	25 000	2,8	29 000	1,2	17 000	0,6
Железо армко . .	9 500	16 000	1,7	30 000	1,9	20 000	0,7
Сталь 3	4 600	12 500	2,7	49 000	3,9	30 000	0,6
Сталь ДС	4 300	10 000	2,3	46 000	4,6	28 000	0,6
Сталь У9	6 000	15 500	2,6	34 000	2,2	34 000	1,0
Сталь 20Х3 . . .	9 000	16 000	1,8	50 000	3,1	20 000	0,4
Среднее значение	7 000	16 000	2,3	40 000	2,5	25 000	0,6

у стали ДС — при температуре 480° С, что связано с повышенным содержанием в этой стали марганца и меди, которые понижают температуру образования вюстита [3]. Энергии активации процесса окисления исследованных материалов до появления в окалине вюстита колеблются от 4300 (сталь ДС) до 9500 кал (железо армко), составляя в среднем 7000 кал (табл. 4), что очень хорошо совпадает со значениями, вычисленными нами [19] из опытных данных В. И. Архарова. Значения энергии активации после появления в окалине вюстита возрастают, колеблясь от 10 000 (сталь ДС) до 25 000 кал (электролитическое железо) и составляя в среднем 16 000 кал (табл. 4).

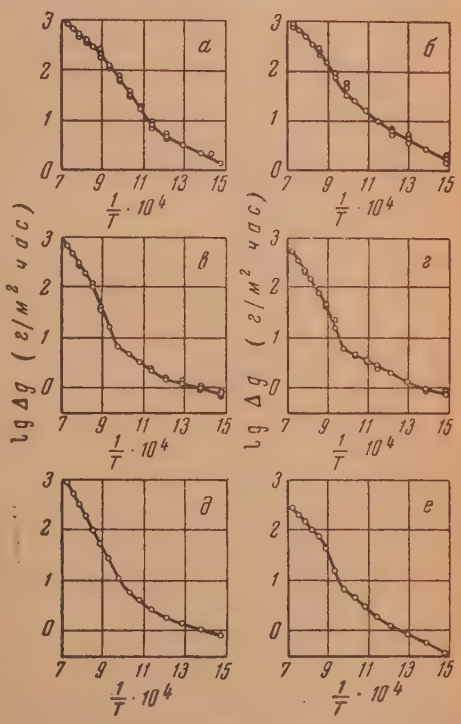


Рис. 7. $\lg \Delta g = f(1/T)$: *а* — железо электролитическое, *б* — железо армко, *в* — сталь 3, *г* — сталь ДС, *д* — сталь У9, *е* — сталь 20Х3

Следующее изменение угла наклона прямых $\lg \Delta g = f(1/T)$, соответствующее более сильному ускорению окисления с ростом температуры, наблюдается в районе температур 730—770° С. У электролитического и армко железа это изменение может быть объяснено влиянием магнитного превращения. У стали У9, очень близкой по составу к эвтектоидному сплаву, излом прямой при 730°С связан, повидимому, с эвтектоидным превращением: перлит→аустенит эвтектоидной концентрации. Излом прямой у стали 3, сталей ДС и 20Х3 может быть вызван как магнитным превращением, так и появлением новой фазы (аустенита) в структуре данных сталей. Значения энергии активации на

новом участке прямых возрастают, колеблясь от 29 000 (электролитическое железо) до 50 000 кал (сталь 20Х3) и составляя в среднем 40 000 кал (табл. 4).

Последнее изменение угла наклона прямых $\lg \Delta g = f(1/T)$ наблюдается при температурах 850—880° С, соответствующих появлению чисто-аустенитной структуры, и сопровождается более медленным ростом скорости окисления с увеличением температуры. Это обстоятельство позволяет отдать предпочтение магнитному превращению для объяснения предыдущего излома прямых у стали 3, сталей ДС и 20Х3. Одновременно это указывает также на то, что аустенитная структура при этих темпера-

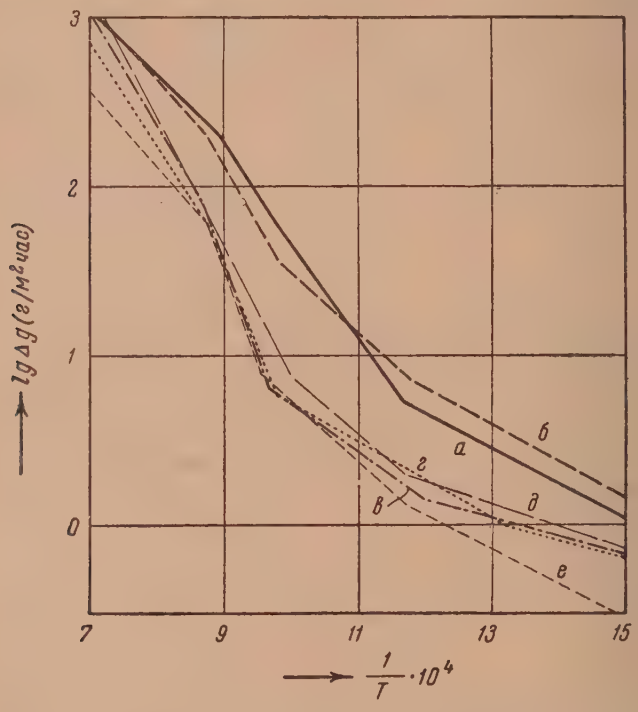


Рис. 8. $\lg \Delta g = (1/T)$: *а* — железо электролитическое, *б* — железо армко, *в* — сталь 3, *г* — сталь ДС, *д* — сталь У9, *е* — сталь 20Х3

турах является более благоприятной в смысле жаростойкости. Энергия активации на новом участке прямых колеблется в пределах от 17 000 (электролитическое железо) до 34 000 кал (сталь У9), составляя в среднем 25 000 кал. Для стали У9 последнего излома прямой не наблюдается, так как эта сталь уже после второго перегиба прямой (730° С) имеет чисто аустенитную структуру.

Приведенные опытные данные по влиянию температуры на скорость окисления железа и стали при температурах 400—1100° С могут быть дополнены данными других исследователей для железа при более низких температурах. Так, обработка данных Таммана [4], установившего логарифмический закон роста пленки на железе при его окислении в воздухе при температурах 242—375° С, дает для $\tau = 60$ мин. и $t = 242$—$307°$ С значение энергии активации $Q = 21\,000$ кал. Обработка опытных данных Т. Н. Крыловой [10] по окислению железа в воздухе при температурах 20—200° С дает для $\tau = 60$ мин. и $t = 75$—$200°$ С значение энергии активации $Q = 35\,000$ кал. Следовательно, при температурах ниже 400° С имеют место еще, по крайней мере, два изменения в ходе тем-

ературной зависимости для окисления железа. По данным Милея ([3], р. 66) на железе при температурах до 400° С образуется пленка Fe_2O_3 причем предположено, что до 200° С образуется γ-Fe_2O_3, а между 00 и 400° С — α-Fe_2O_3), выше 400° С обнаруживается образование слоя e_3O_4 под наружным слоем α-Fe_2O_3.

Исследование кинетики взаимодействия порошка железа с сухим воз-ухом, выполненное А. А. Кочетковым [12], показало, что при комнатной емпературе (17° С) на железе образуются оксидные пленки предельной олщины, в то время как во влажном воздухе толщина пленки во времени озрастает. Характер кинетической кривой во влажном воздухе очень лизок к таковому кривой, полученной при 20° С Т. Н. Крыловой 0], которая производила свои опыты по окислению железа при данной емпературе в атмосфере комнатного (т. е. влажного) воздуха.

Рассмотрение температурной зависимости скорости окисления железа стали указывает на сложность этого процесса. Существенное влияние а его ход оказывает ряд изменений, происходящих как в окалине, так в самом металле. В связи с этим можем указать, по крайней мере, на ледующие ступени этого процесса.

1. Образование при соприкосновении железа с воздухом при темпера-урах, близких к комнатной, в течение 15—20 мин. окисной пленки из Fe_2O_3, толщина которой затем не возрастает во времени в сухом оздухе или медленно растет во влажном воздухе.

2. Рост окисной пленки, состоящей из γ-Fe_2O_3 (повидимому, по огарифмическому закону) при нагревании металла вплоть до температур орядка 200° С. Этому процессу соответствуют высокие значения энергии ктивации.

3. Образование окисной пленки, состоящей из α-Fe_2O_3 и растущей о времени по логарифмическому закону, при температурах выше 200° С. тому процессу соответствуют более низкие значения энергии активации.

4. Возникновение на внутренней стороне окисной пленки слоя Fe_3O_4 ри температурах выше 400° С, что сопровождается снижением энергии ктивации процесса окисления. Рост окисной пленки во времени, начиная этих температур, подчиняется уже параболическому закону.

5. Возникновение между металлом и слоем Fe_3O_4 слоя FeO, при тем-ературах, соответствующих границам устойчивости FeO, что сопровож-ается ростом энергии активации процесса окисления.

6. Протекание эвтектоидного превращения в сталях, близких по со-таву к эвтектоидному сплаву, при температурах 723—730° С, что со-провождается ростом энергии активации процесса окисления.

7. Протекание магнитного превращения в железе и стали при темпе-атурах 750—770° С, что приводит к возрастанию энергии активации роцесса окисления.

8. Протекание аллотропического превращения в железе при темпе-атуре около 900° С и в доэвтектоидных сталях при соответствующих емпературах, затормаживающее рост скорости окисления при дальней-ем увеличении температуры, что проявляется в снижении энергии акти-ации процесса окисления.

Выше указывалось, что показатель n параболического уравнения $g^n = k\tau$, количественно описывающего процесс окисления во времени, зменяется в довольно широких пределах с изменением температуры. За тсутствием достаточных данных для обсуждения температурной зависи-ости этого показателя у каждого из исследованных материалов в отдель-ости можно в качестве первого приближения ограничиться рассмотре-ием температурной зависимости для среднего значения показателя n табл. 2.). Такое усреднение этой характеристики для всех исследован-ых материалов представляется допустимым, так как отклонение энер-ий активаций у этих материалов от средних значений для основных тем-ературных интервалов не превышает 35—40% (табл. 4), что позволяет

рассматривать процесс окисления всех исследованных материалов как сходный процесс. На рис. 9 и 10 дана температурная зависимость средних значения показателя параболической зависимости в координатах $n_{средн} = f(t)$ и $\lg n_{средн} = f(1/T)$.

Как видно из рис. 9, средний показатель n с увеличением температуры вначале уменьшается от значения 3,6 (при 400° С) до 1,75 (при 800° С), затем возрастает до значения 2,0 (при 1000° С) и вновь несколько уменьшается при 1100° С до значения 1,8. График $n = f(t)$ (рис. 9) представляет собой ломаную прямую, которая сохраняется и в координатах $\lg n = f(1/T)$ (рис. 10). Изменения угла наклона прямых, т. е. закона изменения показателя с температурой, имеет место при температурах 600, 800 и 900° С, что отвечает точкам излома прямых $\lg \Delta g = f(1/T)$ и вызвано, очевидно, теми же причинами. Уменьшение показателя при 1100 (рис. 9 и 10) может быть вызвано частичной диссоциацией фазы α-Fe_2O_3 при этой температуре ([3], стр. 24).

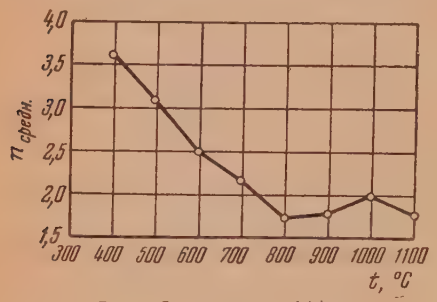


Рис. 9. $n_{средн} = f(t)$

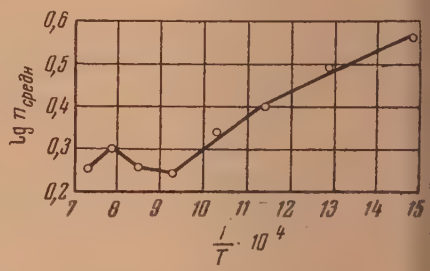


Рис. 10. $\lg n_{средн} = f(1/T)$

Таким образом, процесс реактивной диффузии, каковым является окисление металлов при высоких температурах, не может быть количественно описан обычным диффузионным механизмом, из которого следует квадратичная парабола. Значительные отклонения от этого закона (табл. 2) не могут быть объяснены и с позиций более общего уравнения Эванса [6], учитывающего скорость реакции и скорость диффузии, так как из него вытекает для очень тонких пленок линейный закон и для средних пленок — параболический закон с показателем n от 1 до 2, в то время как для низких температур, для которых возможно допущение образования достаточно тонких или средних пленок, опыт дает значения показателя намного превосходящие 2.

Тот факт, что изменения энергии активации процесса соответствуют изменениям, происходящим в самом металле и в прилегающем к нему слое окалины, указывает на то, что, повидимому, лимитирующим скорость всего процесса окисления является процесс реактивной диффузии в зоне, расположенной у поверхности соприкосновения металла с окалиной: выход ион-атомов железа из кристаллической решетки последнего и их вхождение в кристаллическую решетку соприкасающегося с металлом окисла с последующей диффузией через некоторый слой окалины и эти же стадии для движущихся навстречу атомов кислорода. Изменение скорости процесса окисления во времени и изменение энергии активации этого процесса при соответствующих изменениях в металле и в прилегающем к нему слое окалины указывают на соизмеримость скоростей этих элементарных стадий процесса. При этом следует отметить, что изменение энергии активации процесса отвечает полному завершению соответствующего превращения (появление слоя новой фазы в окалине у поверхности металла, потеря металлом магнитных свойств, переход Fe-α в Fe- и т. п.).

Тот факт, что закон роста окалины на железе во времени соблюдается

в течение очень длительных отрезков времени (до 150 час. [14]), за которые успевает образоваться настолько толстая окалина, что возникающие в ней большие внутренние напряжения нарушают ее сплошность, указывает на то, что в диффузионном торможении процесса участвует только определенный, находящийся возле металла слой окалины. Рост толщины (или веса) этого слоя во времени пропорционален росту толщины (или веса) всей окалины. При сильных нарушениях сплошности окалины при некоторых условиях имеет место повреждение и этого слоя. В этом случае на величине суммарной скорости процесса сказывается и скорость протекания химической реакции между железом и кислородом в местах нарушения сплошности первичного слоя окалины, что приводит к низким (между 1 и 2) значениям показателя параболической зависимости n.

Рассмотрение данных табл. 3 и рис. 8 подтверждает высказанное нами ранее положение [19] о том, что энергия активации процесса ничего не может сказать нам об абсолютной величине скорости окисления данного металла или сплава, т. е. о его жаростойкости, а только характеризует изменение скорости процесса с температурой. Поэтому при рациональном выборе материала для работы в определенных температурных условиях и при оценке жаростойкости данного металлического материала всегда следует учитывать как абсолютную величину скорости газовой коррозии, так и характер изменения этой скорости с температурой.

ВЫВОДЫ

1. При помощи методики непрерывного взвешивания образцов исследована кинетика окисления электролитического и армко железа, стали 3 и сталей ДС, 20Х3 и У9 в воздухе в интервале температур 400—1100° С.

2. Установлено, что температурная зависимость скорости окисления исследованных материалов претерпевает изменения в районе температур 480—580° С, что связано с образованием в окалине вюстита, в районе температур 730—770° С, что связано с магнитным и эвтектоидным превращениями и при температуре 850—880° С, где имеет место аллотропическое превращение. Таким образом, на ход процесса окисления исследованных материалов существенное влияние оказывают изменения, происходящие как в самом металле, так и в прилегающем к нему слое окалины.

3. Из графиков $\lg \Delta g = f(1/T)$ произведен расчет энергий активации процесса, который показал, что с появлением в самом внутреннем слое окалины вюстита энергия активации процесса увеличивается в среднем в 2,3 раза (7000→16000 кал), при протекании магнитного и эвтектоидного превращения в стали она увеличивается в среднем в 2,5 раза (16000→40000 кал), а при аллотропическом превращении она уменьшается в 1,6 раза (40000→25000 кал).

4. На основании литературных данных показано, что при температурах ниже 400° С температурная зависимость скорости окисления железа также дважды претерпевает изменения, связанные с изменением в составе окалины: образование α-Fe_2O_3 из γ-Fe_2O_3 сопровождается уменьшением энергии активации процесса примерно в 1,7 раза (35000→21000 кал), а появление подслоя Fe_3O_4 понижает энергию активации процесса в 2,3 раза (21000→9000 кал).

Сформулированы основные ступени процесса окисления железа и стали от температур, близких к комнатной (20° С), вплоть до температур порядка 1100° С.

5. Показано, что процесс окисления исследованных материалов в интервале температур 400—1100° С протекает во времени по параболической зависимости, показатель которой изменяется в широких пределах с изменением температуры, а закон этого изменения нарушается в точках, соответствующих изменению температурной зависимости скорости окисления, т. е. изменению энергии активации процесса.

6. Исследование температурного влияния показывает, что лимитирующим скорость всего процесса является процесс реактивной диффузии в зоне, расположенной у поверхности соприкосновения металла с окалиной.

7. На основании графиков температурной зависимости окисления металлов может быть сделан рациональный выбор материала для работы при данной температуре. Так, сталь 20Х3 обладает лучшей жаростойкостью во всем интервале исследованных температур. Для температур до 500° С сталь ДС может быть использована с бо́льшим успехом, чем сталь 3. При высоких температурах более благоприятной является аустенитная структура. Стали, близкие по составу к эвтектоидным сплавам, обладают низкой жаростойкостью. Самая низкая жаростойкость наблюдается у железа: при температурах до 650° С — у железа армко, а при температурах выше 650°С — у электролитического железа.

8. Показано, что исследование температурного влияния на окисление металлов является продуктивным методом при изучении механизма окисления и может быть положено в основу рационального выбора жаростойких металлов и сплавов.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступила
2.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Меншуткин, Труды Ломоносова по физике и химии, Изд-во АН СССР 1936.
2. L. B. Pfeil, Journ. Iron Steel Inst., **119**, 501, 1929; **123**, 273, 1931.
3. В. П. Архаров, Окисление металлов при высоких температурах, Металлургиздат, 1945.
4. Г. Тамман, Металловедение, ОНТИ, 1935.
5. N. B. Pilling, R. E. Bedworth, Journ. Inst. Metals, **29**, 529, 1923.
6. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941
7. C. Wagner, Zs. phys. Chem. (B), **21**, 25, 1933; **32**, 447, 1936.
8. G. Valensi, C. R., **201**, 523, 1935; **203**, 1154, 1252, 1936; Métaux et corrosion **12**, 101, 195, 1937.
9. Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИИЛ 1950.
10. Т. Н. Крылова, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 89, 1938.
11. П. Д. Данков, Труды II конференции по коррозии металлов, т. 2, Изд-во АН СССР, 1943; стр. 121, Проблемы морской коррозии, Изд-во АН СССР, 1951 стр. 193.
12. А. А. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 390, 1944.
13. И. Н. Францевич, Труды II всесоюзной конф. по теоретич. и прикладн электрохимии, Изд. АН УССР, Киев, 1949, стр. 392.
14. K. Heindlhofer, B. M. Larsen, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., **21** 865, 1933.
15. A. Portevin, E. Prétét, H. Jolivet, Rev. Met., **31**, 224, 1934.
16. М. М. Романов, О. И. Вер, Огнестойкие сплавы, ОНТИ, 1935.
17. Ф. Ф. Химушин, Нержавеющие, кислотоупорные и жароупорные стали Металлургиздат, 1945.
18. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат 1946.
19. Н. П. Жук, Журн. физ. химии, **26**, 315, 1952.
20. J. Benard, Coquelle, C. R., 222, 884, 1946.
21. M. H. Davies, M. T. Simnad, C. E. Birchenall, Journ. Met., **3** 889, 1951.
22. Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, Металлургиздат, 1952.
23. А. А. Смирнов, ЖЭТФ, **14**, 46, 1944; А. Н. Орлов, А. А. Смирнов Журн. техн. физ., **19**, 550, 1949.
24. П. Д. Данков, Журн. физ. химии, **26**, 753, 1952.
25. K. Fischbeck, F. Salzer, Metallwirtsch., **14**, 753, 1935.
26. H. H. Uhlig, The Corrosion Handbook, N. Y., 1948.
27. U. R. Evans, Trans. Elektrochem. Soc., **91**, 547, 1947.
28. Г. В. Акимов, Газовая коррозия углеродистых сталей при высоких температурах, Труды ЦАГИ, вып. 90, 1931.
29. А. В. Смирнов, Л. В. Белоручев, Окисление и обезуглероживани стали, ОНТИ, 1934.
30. C. A. Siebert, Trans. Amer. Soc., Met., **27**, 752, 1939.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ $Fe_3Br_8 \cdot 16H_2O$

З. В. Звонкова

В химической литературе соединение $Fe_3Br_8 \cdot nH_2O$ рассматривается как комплексное соединение $Fe^{II}[Fe^{III}Br_4]_2$ и $[Fe^{II}(H_2O)_6][Fe^{III}Br_4]_2$ или как сверхкомплексное соединение, образующееся за счет окислительно-восстановительного взаимодействия $2FeBr_3 \cdot FeBr_2$ [1].

Важное в техническом отношении соединение железа с бромом $Fe_3Br_8 \cdot nH_2O$ получается путем непосредственного бромирования железных опилок в присутствии паров воды при умеренном нагревании в виде весьма гигроскопических кристаллов темнокрасного цвета. Данные анализа технического продукта 67—70% Br, 0,1—0,5% Cl, 18—19% Fe, 10—15% H_2O и нерастворимый осадок. Кроме того, описано получение соединения состава $Fe_3Br_8 \cdot 10H_2O$ в виде больших желтых ромбоэдров гексагональной системы [2] и соединения состава $Fe_3Br_8 \cdot 6H_2O$ с содержанием железа и брома по анализу Fe — 17,8%, Br — 70,2% Fe^{II} — 5,8% в виде очень расплывающихся почти черных кристаллов [3].

Применение рентгенографического метода для определения атомной структуры позволило установить новую химическую и структурную формулу соединения. Для проведения рентгеноструктурного анализа продукт, полученный В. П. Глушковой по описанной в литературе методике, перекристаллизовывался из водного раствора и был получен в виде бесцветных кристаллов, габитус которых изображен на рис. 1. Эти кристаллы относятся к призматическому классу (L^2CP) моноклинной сингонии. Моноклинная сингония была установлена также по рентгенограммам кристаллов. Размеры осей элементарной ячейки $a = 8{,}74$; $b = 7{,}26$; $c = 22{,}94$ Å и $\beta = 90° \pm 10'$. По определению А. Н. Абрамовой, пикнометрическая плотность кристаллов $\sigma_n = 2{,}6$. Отсюда получено число весовых частиц в элементарной ячейке $z = 2$. Для формулы $Fe_3Br_8 \cdot 16H_2O$ вычислена рентгеновская плотность $\sigma_x = 2{,}50$. Следовательно, в элементарной ячейке содержится 6 ионов железа, 16 ионов брома и 32 молекулы воды.

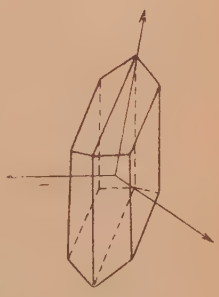


Рис. 1

Установлены следующие погасания отражений $h00$:

$$h = 4n;\ 00l : l = 4n;\ 0k0 : k = 2n;\ h0l : h = 2n$$

и

$$l = 2n;\ 0kl : l = 4n;\ hk0 : h = 4n \text{ и } k = 2n.$$

Они соответствуют законам погасания пространственной группы $C_{2h}^5 - P2_1/C$ ($h0l : l = 2n$ и $0k0 : k = 2n$) и включают структурные погасания.

Экспериментальные значения структурных множителей $F^2(h0l)$ и $F^2(0kl)$ приведены в таблице.

Для расшифровки структуры были вычислены $F^2(h0l)$ и $F^2(0kl)$ ряды и построены проекции векторной модели кристалла на плоскости (010) и (100). На векторных моделях $P(xz)$ и $P(yz)$ расположение пиков соответствует межатомным расстояниям Br — Br и Br — Fe (рис. 2 и 3). По

Таблица

Экспериментальные значения структурных множителей $F^2(h0l)$ и $F^2(0kl)$

hl	F^2	kl	F^2	kl	F^2
0. 4	4,2	0. 4	4,7	6. 0	1,4
8	14	8	19	4	11
12	280	12	280	8	11
16	12	16	11	12	1,9
20	8,0	20	7,3	16	6,3
24	42	24	39	20	3,6
2. 2	18	1. 4	15	7. 4	5,3
6	39	8	29	12	1,0
10	7,6	16	77	8. 0	8,0
14	65	20	30	4	1,0
18	21	24	4,7		
22	2,0	2. 0	7,3		
26	25	4	24		
4. 0	56	8	71		
4	1,3	12	14		
8	4,7	16	18		
12	99	20	61		
16	5,1	24	4,5		
20	5,6	3. 4	18		
24	41	8	17		
6. 2	25	16	39		
6	27	20	15		
10	7,3	24	2,7		
14	23	4. 0	68		
18	10	4	1,0		
8. 0	64	8	1,0		
12	27	12	77		
10. 2	7,1	16	1,9		
6	6,3	20	14		
		5. 4	13		
		8	9,7		
		16	11		

функциям $P(xy)$ и $P(yz)$ определен параметр атома брома $z = 0{,}081$. По проекциям электронной плотности кристалла $\rho(xz)$ и $\rho(yz)$ установлено значение параметра атома брома $z = 0{,}080_7$, практически совпадающее с предыдущим определением.

На элементарную ячейку приходится 16 октаэдров, в вершинах которых расположены 4 атома кислорода и 2 иона брома, и в центрах октаэдров находится 6 ионов железа. Ионы двух- и трехвалентного железа распределены статистически по 8 октаэдрам. Колонки октаэдров связаны общими вершинами вдоль оси a и соединены общими ребрами в направлении оси b. Ряды колонок чередуются в направлении оси c через $^1/_4\,c$ со сдвигом относительно друг друга на $^1/_4\,a$.

Необходимость статистического размещения ионов железа видна уже из законов погасаний отражений типа $h0l$, $0kl$ и $hk0$, в соответствии с которыми даны проекции структуры на плоскости (010), (100) и (001) на рис. 4, 5 и 6. Распределение ионов железа по 8 октаэдрам из 16 ок-

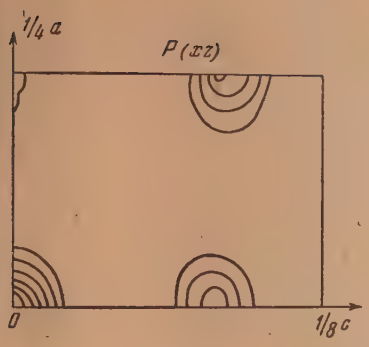


Рис. 2

Рис. 3

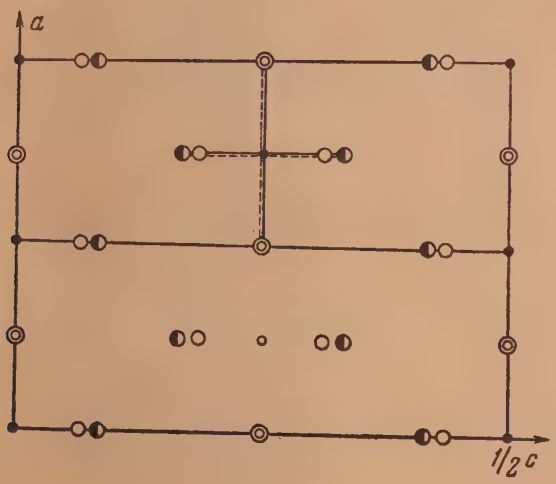


Рис. 4

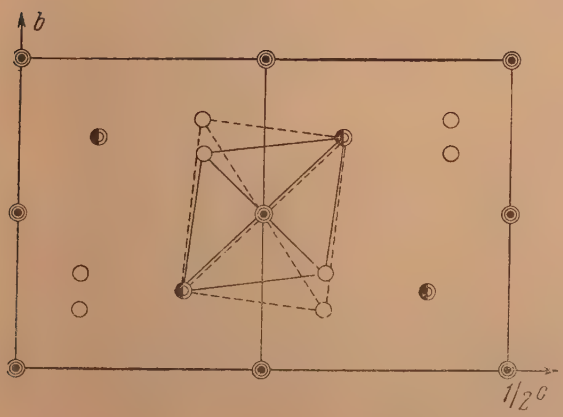


Рис. 5

таэдров с чередованием заполненных и пустых октаэдров следует из анализа погасаний и интенсивностей отражений типа $h1l$, так как присутствуют отражения при $l = 5+4n$ и при $\bar{l} = 3 + 4n$ (где $n = 0, 1, 2$ и т. д.). На проекциях структуры выделены заполненные октаэдры (сплошные линии) и пустые октаэдры (пунктирные линии). Пространственное расположение атомной структуры показано на рис. 7.

Координаты атомов и распределение атомов по комплексам пространственной группы даны ниже. Атомы занимают четырехкратные комплексы $4(e)$: xyz; $\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}$; $\bar{x},\ {}^1/_2 + y,\ {}^1/_2 - z$; $x,\ {}^1/_2 - y,\ {}^1/_2 + z$ и двукратные комплексы $2(a)$: 000; $0\ {}^1/_2\ {}^1/_2$; $2(d)$ ${}^1/_2\ 0\ {}^1/_2$; ${}^1/_2\ {}^1/_2\ 0$.

4 Br I	4 (e) : 0	0,750	0,081
4 Br II	4 (e) : 0,500	0,750	0,081
4 Br III	4 (e) : 0,250	0,250	0,169
4 Br IV	4 (e) : 0,750	0,250	0,169
4 O I	(4 e) : 0	0	0,250
4 O II	(4 e) : 0,500	0	0,250
4 O III	(4 e) : 0,250	0	0
4 O IV	(4 e) : 0,250	0,500	0
4 O V	(4 e) : 0	0,193	0,063
4 O VI	(4 e) : 0,500	0,307	0,063
4 O VII	(4 e) : 0,250	0,693	0,187
4 O VIII	(4 e) : 0,750	0,807	0,187
$2Fe^{II}$, $4Fe^{III}$	4 (e) : 0,250	0,500	0,250
	2 (a) : 0	0	0
	2 (d) : 0,500	0	0,500

Межатомное расстояние Fe — Br, равное, по экспериментальным данным, 2,60 Å, получается как среднее арифметическое из суммы ионных радиусов 1 (Fe^{++} — Br^-) 2,70 Å и 2 (Fe^{+++} — Br^-) 2,55 Å. Общее положение атомов кислорода определяется двумя параметрами: $y = 0{,}193$ и $z = 0{,}063$. Межатомное расстояние Fe — O, равное 2,01 Å, является средним арифметическим из суммы ионных и ионно-дипольных радиусов 1 (Fe^{++} — O) 2,11 Å и 2 (Fe^{+++} — O) 1,96 Å. При этом расстояния Br — O равны 3,30 Å и соответствуют принятым межмолекулярным радиусам. Для атомов кислорода с частным значением параметров ($z = 0$ и $z = 0{,}250$) расстояние Fe — O составляет 2,18 Å. Величина межатомного расстояния, вероятно, зависит от расположения атомов водорода в кристалле.

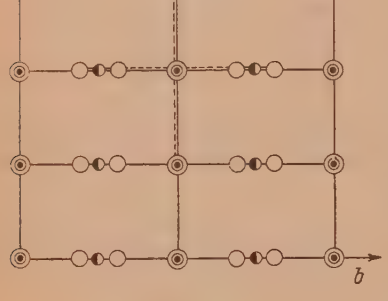


Рис. 6

Присутствие ионов железа с различной валентностью в эквивалентных положениях найдено в структурах типа шпинели [4], в которых ионы Fe^{III} занимают центры тетраэдров (8-кратные положения) и ионы Fe^{II}, Fe^{III} расположены в центрах октаэдров (16-кратные положения) плотной упаковки ионов кислорода. Структурная формула этого типа шпинели Fe^{III} [Fe^{II} Fe^{III}] O_4. Рентгеноструктурные исследования соединений железа с бромом показали, что они относятся к известным структурным типам: $FeBr_2$ — к типу CaJ_2 [5] и $FeBr_3$ — к типу BiJ_3 [6]. Межатомные расстояния Fe — Br равны 2,65 Å ($FeBr_2$) и 2,63 Å ($FeBr_3$). По рентг

ографическим данным при бромировании $FeCl_2$ получается твердый рас-вор $FeCl_3$ и $FeBr_3$ [7]. По магнитным измерениям обнаружен преобла-ающе ионный характер связей в галоидных солях двух- и трехвалент-ого железа, например, магнитные моменты $FeCl_2$ и $FeCl_3$ равны, соответ-твенно, 5,23 и 5,84 μ B [8].

Рентгеноструктурное исследование кристаллов $Fe_3Br_8 \cdot 16H_2O$ установи-о новый тип структуры. По сравнению с ранее известным содержанием олекул воды $n = 6$ — 10 для формулы $Fe_3Br_8 \cdot nH_2O$ найдено макси-альное количество молекул воды $n = 16$ и показано, что они удержи-

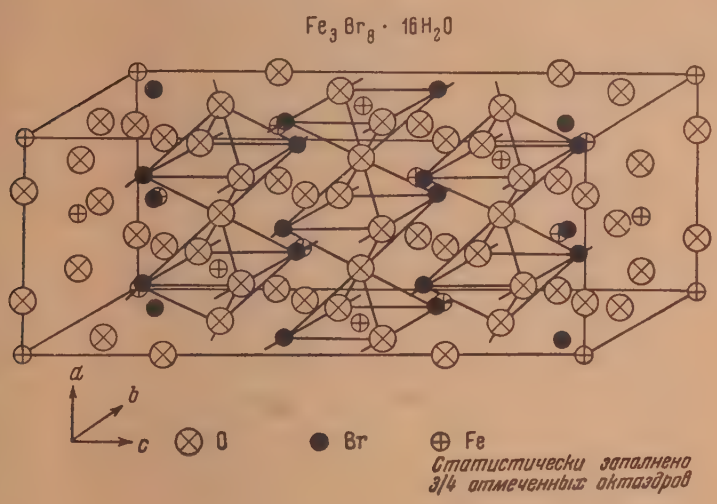


Рис. 7

аются в кристаллическом соединении, в основном, за счет слабого онно-дипольного взаимодействия с ионами двух- и трехвалентного же-еза. Новая химическая и структурная формула этого соединения $[Fe^{II}Fe_2^{III}]\,[Br_8(H_2O)_{16}]$ показывают статистическое распределение 3 ионов вух- и трехвалентного железа по октаэдрам, состоящим из ионов брома молекул воды в соотношении 8 : 16.

Выражаю глубокую благодарность Г. С. Жданову за обсуждение аботы. Выражаю благодарность также В. П. Глушковой за синтез кри-аллов, З. П. Лининой и А. Н. Абрамовой за помощь в проведении сследования.

Выводы

1. Кристаллы $Fe_3Br_8 \cdot 16H_2O$ принадлежат к моноклинной сингонии. Опре-елены элементарная ячейка $a = 8{,}74$; $b = 7{,}26$; $c = 22{,}94$ Å, $\beta = 90° \pm 10'$, ространственная группа $C_{2h}^5 - P2_1/C$, число весовых частиц в ячейке = 2 и рентгеновская плотность $\sigma_x = 2{,}50$.

2. Определена кристаллическая атомная структура.

3. Установлена новая химическая и структурная формула соедине-ия $[Fe^{II}\ Fe_2^{III}]\,[Br_8(H_2O)_{16}]$

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
5. VI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат Ленинград, 1951.
2. H. Chandra, Dissert., Berlin, 1913, Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 59, 330 1932.
3. A. Höhn, Dissert., Würzburg, 1925. R. Weinland, A. Herz, Lieb. Ann 400, 227, 256, 1913. R. Weinland, H. Holtmeier, Zs. anorg. Chem. 173, 49, 1928.
4. T. F. W. Barth, E. Posnjak, Zs. f. Krist., XX, 82, 325, 1932; E. Y. W Verwey, E. L. Heilman, Journ. Chem. Phys., 15, 174, 1947; E. Y. W Verwey, P. B. Braun, E. W. Gorter, F. C. Romeijn, J. H. Va Santen, Zs. phys. Chem., 198, 6, 1951.
5. A. Ferrari, F. Giorgio, Rend. Accad. Lincei, 9, 782, 1929.
6. N. W. Gregory, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 472, 1951.
7. N. W. Gregory, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 5433, 1951.
8. П. Селвуд, Магнетохимия, ИИЛ, Москва, 1949.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

II. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ЖИДКОСТЕЙ МЕЖДУ 12 И 300° К

И. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков Г. Г. Мирская и Б. Н. Самойлов

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Установка рассчитана на проведение измерений в условиях, возможно лизких к адиабатическим. Калориметр помещен в высокий вакуум окружен ширмами, при помощи которых устраняется остаточный теплобмен как излучением, так и теплопроводностью вдоль проводов.

Установка, расположение которой схематически изображено на рис. 1, состоит из алориметра *1*, окруженного ширмами *2* и помещенного в вакуумную камеру *3*. Кера во время работы погружена в ванну, имеющую нужную температуру; ванна представляет собой дьюаровский сосуд *4*, наполненной хладоагентом. Камера *3* откачается до высокого вакуума через коммуникацию *5*, в которую над камерой вделано хлаждаемое ванною «черное тело» *6*, не допускающее прямого попадания излучения теплых частей прибора вниз.

Вакуумная коммуникация выводится из холодной зоны наружу через крышку *7* юара и далее присоединяется при помощи разъемного уплотнения *8* к ловушке *9* ля паров, которые могли бы от насоса проникать в установку. Через ловушку и через альной кран *10* вакуумная коммуникация соединяется с насосным агрегатом.

Калориметрический опыт состоит в подведении порции энергии к калоиметру и в измерении происходящего при этом повышения температуры. оэтому в состав установки входят схемы для дозировки и измерения энерии, а также схема для измерения температуры. Необходимость оценивать азность температур между ширмами и калориметром и делать ее очень алой заставляет иметь вспомогательные схемы для контроля и поддерания температуры ширм.

Вакуумная камера калориметра

Необходимость измерять энергию, температуру и управлять ширмами о время калориметрического опыта приводит к тому, что из камеры выокого вакуума, охлаждаемой до 12° К, приходится выводить 14 проводиков от термометра, нагревателя калориметра и нагревателей ширм. ним добавляются еще 4—6 проводов термоэлементов, при помощи корых контролируется температура ширм. Таким образом из камеры, от осредоточенных там цепей необходимо вывести наружу до 20 проводов. агревательные цепи питаются довольно высоким напряжением — до 8V. В цепях дифференциальных термоэлементов необходимо отмечать явление э. д. с. менее 0,1 μV.

Тесное соседство таких разнородных цепей требует очень хорошей золяции между ними и их выводами. Это создает трудности вакуумного плотнения камеры калориметра: единственное, издавна применявшееся плотнение при помощи пайки мягким припоем требует при запаивании особенно, при распаивании значительного нагрева стенок, а с ними содержимого камеры. Такое нагревание крайне опасно, поэтому вскры-

тие и закрытие камеры калориметра всегда являлось очень трудной опера-
цией.

В отличие от всех до сих пор описанных установок мы сделали камер
разборной. Примененный способ уплотнения показан на рис. 2.

Камера состоит из крышки с фланцем *1*, диаметром 75 мм. К этом
фланцу при помощи 12 четырехмиллиметровых винтов *2* притягивает
второй фланец *3*, припаянный к медному давленому стакану *4*. Межд
фланцами зажимается медное, хорошо отожженное колечко *5*, имеюще
ромбическое сечение с острыми ребрами, обращенными к фланцам. Пр
стягивании фланцев мягкая медь на ребрах испытывает пластическу
деформацию и течет, пока не достигнет достаточной степени упрочнения
Ребра при этом сминаются, обра
зуется узенькая фаска, контакт кото
рой с фланцами превосходно уплот
няет соединение. Упругая деформа

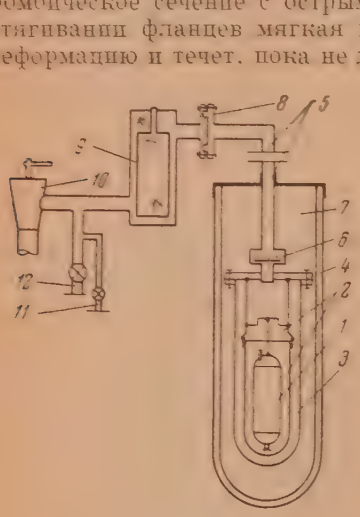


Рис. 1

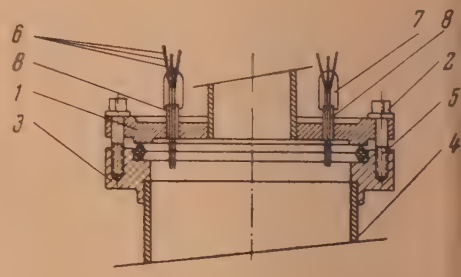


Рис. 2

ция винтов и фланцев достаточна, чтобы скомпенсировать разност
коэффициентов расширения меди колечка и бронзы или латуни винто
Уплотнение выдерживает неограниченное число охлаждений и нагрев
ний между 12 и 300° К.

Устранение пайки сделало перемонтаж калориметра при смене иссл
дуемого вещества чрезвычайно простым.

Провода тех цепей, которые могут быть составлены из различны
металлов, припаиваются к платиновым проволокам *6*, заваренным в сте
лянные выводные колпачки *7* с платиновыми поясками *8*. Выводны
колпачки впаиваются в крышку камеры платиновыми поясками. Элек
роды термоэлементов, которые нельзя составлять из разнородных мета
лов, выводятся из камеры по узкой мельхиоровой трубке, которая в
теплом конце уплотняется плавким вакуумным цементом.

Система откачки камеры калориметра

Изображенный на рис. 1 газопровод *5*, через который откачивает
камера, изготавливается из тонкостенной (0,15 мм) трубки из нержавек
щей стали ЭЯ-1Т, диаметром 20—25 мм.

Поскольку при самой низкой температуре измерения поток излучения
падающий в камеру по такой трубке сверху от частей, находящихся при ком
натной температуре, очень велик (~0,1W), по дороге поставлена ловушк
для излучения *6*. Она представляет собой врезанную в газопровод кру
лую коробочку, в которой установлен медный подносик диаметром окол
30 мм. Подносик припаян к стенке коробочки за три толстых выступа
которые служат холодопроводом. В подносик впаяна щетка из патефо

ых иголок, установленных остриями вверх. Такая щетка представляет бою хорошее черное тело. Оно поглощает падающий сверху поток излучения, экранируя нижний участок газопроводов, ведущих к калоре.

Насосом высокого вакуума служил ММ-40, спаренный с форвакуумным ВН-461. Насос ММ-40 отделяется от остальной системы стальным краном *10* (рис. 1) с широким проходом. Фланцы *8* с соединением в зуб, на резиновой прокладке, позволяют снять со станины насоса всю охлаждаемую часть установки. Если встречается необходимость охладить калориметр во время работы, мы отделяем установку от насосов краном *10* и пускаем в нее некоторое количество газа, достаточное для теплообмена. Для этого через трубку *11* (рис. 1) напускается гелий определенными порциями, которые дозируются двухходовым краном. При одном положении крана резервуар с гелием сообщается с маленьким мерным объемом; при повороте крана в другое положение мерный объем присоединяется к вакуумной системе. Обводная линия *12* (рис. 1), снабженная краном, позволяет присоединять, в случае надобности, вакуумную систему к форвакуумному насосу, минуя диффузионный насос, который может оставаться горячим за закрытым краном *10*.

Система охлаждения калориметра

Система охлаждения показана на рис. 3. Основной ванной служит металлический дьюар *1*, который надевается на камеру калориметра и соединяется в зуб, через резиновую прокладку, с крышкой *2*, укрепленной на дюралевой стойке *3*. Стойка поддерживает второй дьюар *4* — стеклянный,— который надевается поверх металлического. Верхняя часть стаканов металлического дьюара изготовлена из листовой нержавеющей стали, нижняя часть стаканов — медная. Пространство между стенками можно откачивать и закрывать вентилем *5*.

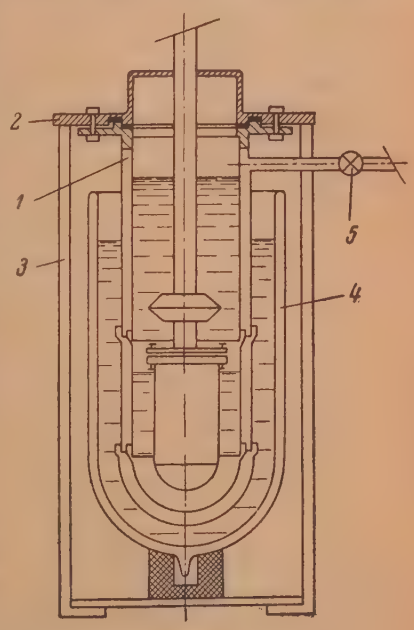


Рис. 3

При работе с жидким водородом в наружный дьюар заранее наливается жидкий азот, а затем в металлический дьюар переливают жидкий водород. При температуре кипения жидкого водорода после одной наливки можно работать часов 10—12.

Так как металлический дьюар герметически закрыт крышкой, пары находящегося в нем хладоагента можно откачивать насосом и таким образом понижать температуру. Откачивая жидкий водород насосом РВН-20, легко удается достигнуть 12° К.

В ванне из жидкого водорода мы ведем измерения от 12 до 60° К. На интервале между 55 и 77° в качестве хладоагента мы используем азот с откачкой паров. В азотной ванне без откачки паров мы продолжаем измерения до 195° К. От 195 до 253° К в качестве ванны удобно применять смесь твердой углекислоты со спиртом, которой мы наполняем внешний стеклянный дьюар. От 253 до 273° К в качестве хладоагента можно брать смесь мелко истолченного льда с поваренной солью, которая тоже за-

кладывается во внешний дьюар. При работе выше 273° К мы заполняем внешний дьюар толченым льдом. Когда хладоагент помещается во внешний сосуд, внутри металлического дьюара мы создаем атмосферу гелия или водорода, а в пространстве между его стенками напускаем некоторое количество воздуха.

Калориметр, нагреватель, термометр

Калориметр изображен на рис. 4. Он изготовлен из меди толщиной около 0,3 мм в форме полного цилиндра *1* с двумя давлеными крышками *2* по концам. Объем полости калориметра — около 85 см³. В одну из крышек калориметра впаян термометр *3*, в другую — нагреватель *4* и крышечка *5*, через которую закладывается внутрь калориметра исследуемое вещество. В крышечку впаян отрезок капилляра *6*, и если вещество при комнатной температуре находится в жидком состоянии, его можно ввести в калориметр через капилляр. Если исследуется твердое тело, внутри окончательно собранного калориметра должно быть введено через капилляр некоторое количество чистого гелия, чтобы создать теплообмен. После этого кончик капилляра пережимается и опаивается.

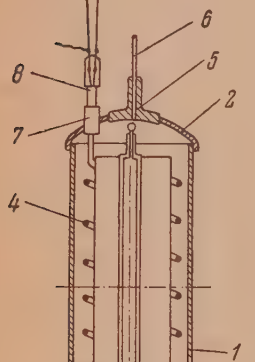


Рис. 4

Нагреватель представляет собой медный капилляр длиной около метра. На одном конце он заканчивается медным стаканчиком *7*, за который нагреватель припаян к крышке калориметра. В стаканчик при помощи мягкого припоя герметически впаивается платиновый цилиндрик *8* с приваренной к нему стеклянной трубкой. Стеклянная трубка осторожно заплавляется на двух платиновых проволоках, сваренных с концами изолированной константановой проволоки, пропущенной бифилярно сквозь всю длину нагревателя. Образуется выводной колпачок *8* с двумя платиновыми выводами. После того как капилляр нагревателя монтирован на крышке калориметра и платиновые выводы проведены через стекло, его просушивают под вакуумом сквозь открытый конец, потом заполняют чистым гелием, пережимают конец и опаивают его. Капилляр нагревателя заложен в калориметр спиралью, с таким расчетом, чтобы снаружи и внутри витков спирали были приблизительно одинаковые объемы.

По оси калориметра расположен платиновый термометр сопротивления [1].

После градуировки мы заключаем термометр в оболочку *3*, изготовленную из тонкостенной радиаторной медной трубки. С одной стороны она заканчивается капилляром, с другой — закрыта посаженным на мягком припое платиновым цилиндром *9*, к которому приварен отрезок стеклянной трубки. Термометр вводится в оболочку, после чего стеклянная трубочка осторожно заплавляется на его токовых и потенциальных концах, так что образуются герметичные выводы. После этого термометр тщательно просушивается в вакууме через капилляр и заполняется чистым гелием. Капилляр затем пережимается и конец его опаивается. К оболочке термометра почти по всей длине припаяны крестообразно расположенные медные крылышки *10*. Назначение их — способствовать выравниванию температуры.

Система устранения теплообмена калориметра с ванной

Система защиты калориметра от теплообмена показана на рис. 5. на состоит из окружающих калориметр *1* двух ширм *2* и *3*, которые набжены нагревателями. Дифференциальные термоэлементы, измеряюцие разности температур между калориметром и ширмами, на рис. 5 е показаны. Ширмы изготовлены из меди и имеют толщину стенок около ,2 мм. Эти ширмы дополняются обогреваемым цилиндром *4*, тоже снабженным нагревательной обмоткой. Температура его относительно ширм ожет быть измерена. К системе защиты от теплообмена относится также ольцо *5*, которое составляет одно целое с рышкой камеры и поэтому имеет температуру ванны.

Для полной защиты от теплообмена злучением калориметр следовало бы полностью окружить ширмами и подогревать х так, чтобы перепада температур между ими и калориметром не было. Приближение этому условию создается тем, что края олпака ширмы *3* выступают за края основой ширмы *2*. Между ними остается узкий кольцевой зазор, достаточный для откачки пространства внутри ширм, но не допускающий прямого лучистого обмена между калориметром и стенкой камеры.

Для защиты от теплообмена теплопроводностью по проводам, ведущим к калориметру, все они на некоторой длине приведены в хороший тепловой контакт с ширмой, так что принимают температуру этой последней Для этого вдоль всей основной ширмы *2* нанесены по образующей бороздки, в которые заложены медные эмалированные проволоки диаметром 0,12 мм, полимеризированные в бороздках с массою БФ. Концы этих проволок выведены на медные контактные штыри, вставленные в отверстия легких пластмассовых колечек *6*, укрепленных по концам ширмы *2*.

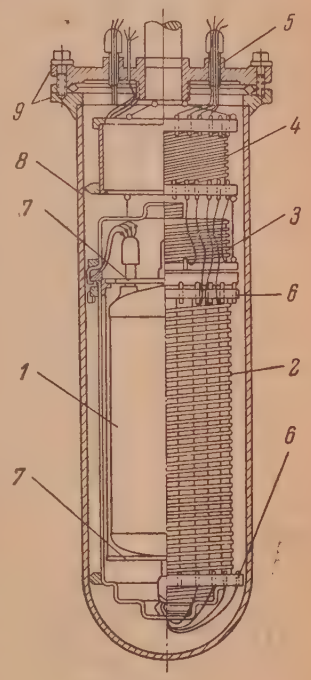


Рис. 5

Нагревательная обмотка ширмы *2* состоит из тонкой константановой ленточки (0,8 × 0,05 мм). Ленточка намотана спирально по ширме, лакированной массой БФ, и приклеена ею с последующей полимеризацией. Концы ленточки выведены на контактные штыри.

На обогреваемом цилиндре медные проводники, которые нужно в тепловом отношении законтактировать на цилиндр, укладываются в нитки многоходовой резьбы, прорезанной по наружной стороне цилиндра. После лакировки БФ и полимеризации сверху наматывается нагревательная обмотка, покрывается БФ и вновь полимеризуется.

На обогревательном цилиндре число проволок больше, чем на ширме, так как подводы от термометра и нагревателя калориметра пропускаются последовательно по ширме и по нагреваемому кольцу, а кроме них на кольце добавляются еще электроды термопар. Эти электроды, представляющие собой медные эмалированные проволоки диаметром 0,06 мм, выводятся без разрывов от точек измерения до измерительных схем по мельхиоровой трубке, уплотненной на теплом конце вакуумным цементом. Поэтому по ним может поступать только поток тепла, в отличие от проводов, выведенных через крышку камеры в ванну, где температура всегда ниже температуры ширм. Так как поток тепла не может быть скомпенси-

рован нагревателями ширм, все тепло, подводимое электродами термопар должно быть до ширм отведено в ванну. Для этого электроды термопар обматывают вокруг холодного кольца *5* на крышке, чтобы и они приняли температуру стенки вакуумной камеры так же, как остальные провода.

Провода от нагревателя калориметра выводятся через щель между ширмой и колпаком и припаиваются к контактным штырям на ширме. Провода от термометра выводятся через маленькое отверстие в дне ширмы и тоже припаиваются к контактным штырям.

Вопрос о необходимой степени однородности температуры ширм — вопрос дискуссионный. Мы в настоящее время придерживаемся такого мнения, что не следует допускать грубых неоднородностей, однако небольшие градиенты температуры на ширмах вряд ли играют существенную роль, так как достаточно подобрать некоторую эффективную, хотя и не вполне однородную температуру, чтобы компенсировать потери тепла калориметром. Мы не заботились поэтому слишком много об устранении градиентов на ширмах. Все же, как видно на рис. 5, мы придали и закрытому концу основной ширмы, и колпаку ступенчатую форму, которая позволила намотать нагреватель по цилиндрическим поверхностям уменьшающегося радиуса и таким образом устранить всегда значительное искажение температуры по концам, существующее при простой однородной обмотке по цилиндру.

Сборка системы устранения тепловых потерь понятна из рис. 5. Нагреваемый цилиндр подвешивается за изолирующее кольцо к крышке вакуумной камеры на трех тонких проволочках из нержавеющей стали. Таким же образом к нагреваемому цилиндру подвешивается крышка ширмы. Калориметр укрепляется в основной ширме на подвесах. При этом он поддерживается снизу и центрируется сверху очень легкими треугольниками *7*, изготовленными из поставленных на ребро металлических ленточек. Подвесы и верхний центрирующий треугольник связаны с пластмассовым колечком, которое укладывается на три скобочки внутри ширмы.

Основная ширма с подвешенным внутри калориметром крепится на колпаке штыковым затвором, опираясь на пластмассовое кольцо. Таким образом все элементы, между которыми необходимо измерять разность температуры, электрически изолированы друг от друга. Это позволяет присоединять к ним термоэлементы простой припайкой.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Для определения теплоемкости, пока ведутся два основных измерения — энергии, подаваемой в калориметр, и повышения температуры — необходимо непрерывно регулировать подогрев ширм, устраняя тепло обмен калориметра с ванной.

Наблюдатель должен непрерывно следить за разностями температур калориметра и элементов системы устранения теплообмена, исправляя эти разности вручную.

Энергия определяется через мощность и время. Мощность измеряется по сопротивлению и току; измерение времени мы свели к включению мощности на целое число секунд при помощи релейной схемы.

Измерение мощности, потребляемой нагревателем калориметра

Непосредственно измеряемыми величинами являются падения напряжения, появляющиеся на нагревателе и на нормальном стоомном сопротивлении, которые включены последовательно, когда через них течет

агревательный ток. Включив ток, мы непрерывно наблюдаем за вели-
ной этих напряжений при помощи двух пятидекадных потенциометров
авода «Эталон». Сравнение с нормальным элементом дает нам отсчет
апряжений в абсолютных вольтах.

Непрерывное наблюдение исключает возможность пропустить изме-
ение, испорченное какой-нибудь технической неисправностью (напри-
ер, появление неустойчивости сопротивления контакта у включателя
ока). Кроме того, непрерывное наблюдение позволяет учитывать изме-
ение сопротивления нагревателя с температурой, которое достигает
,025%.

Сопротивление нагревателя равно приблизительно 150 Ω и, в зави-
имости от области измерения, напряжения на нем меняются в пределах
г 1,5 до 7,5V. Когда напряжения превышают 2V, приходится пользо-
аться делителем напряжения. Тогда вводятся необходимые поправки
о законам разветвления цепей.

Мощность нагрева $W = V_{\text{нагр}} i_{\text{нагр}} = \frac{V_{\text{нагр}} V_{\text{кат}}}{R_{\text{кат}}} W(\text{абс})$. Схема позво-
яет измерять мощность с точностью приблизительно 0,02%.

В определении величины подводимой мощности есть неизбежная не-
веренность. Дело в том, что токовые провода, идущие к нагревателю от
ирмы, имеют конечное сопротивление. Когда пропускается нагрева-
ельный ток, в этих отрезках проводов выделяется измеримая мощность,
оторая должна как-то распределиться между калориметром и ширмой.
сли положить, что длина проводов, в которой генерируется паразит-
ая мощность, равна расстоянию между вводами в калориметр и краем
ирмы, тогда, в нашем случае, добавочное сопротивление составит 0,04%
г сопротивления нагревателя.

Мы делаем дополнительное предположение о том, что половина пара-
итной мощности попадает в калориметр, а половина рассеивается в шир-
е, и вводим поправку около 0,02% в самой схеме. Для этого потенци-
льный провод одного из концов нагревателя мы присоединяем непосред-
твенно к платиновой проволоке вывода; потенциальный провод другого
онца мы присоединяем к той точке, где токовый провод сходит с ширмы.
акое смещение точки присоединения одного из потенциальных концов
оказано на рис. 4.

По нашей оценке общая погрешность определения мощности вряд ли
евышает ±0,03%.

Дозировка и измерение времени нагрева

Время, на которое включается нагревающая мощность, целесообраз-
ее всего задавать и измерять в целых интервалах между какими-нибудь
ериодическими сигналами. Очень удобны для этой цели секундные
мпульсы часов. Располагая импульсами, можно управлять нагревательным током при помощи быстродействующего реле, а измерять продолжительность включения можно счетчиком импульсов.

В ИФПАН мы получаем импульсы от маятника. Для этого массивный инварный маятник часов снабжен легким крылышком, которое при прохождении маятником положения равновесия, закрывает действительное изображение щели, освещаемой проекционной 12-вольтовой лампой. Закрытие щели затеняет фотоэлемент ЦГ-3. Ступенчатое изменение тока фотоэлемента подается на усилитель, где формируются мощные импульсы.

На рис. 6 схематически изображено получение и использование импульсов. Крылышко *2* на маятнике *1* часов показано перед щелью *3*. Сформированные в усилителе *y* импульсы подаются через полюсный переключатель *5* в обмотку чувствительного поляризованного реле *4*. Парал-

лельно включен счетчик импульсов *8*, считающий только при одном направлении тока.

При одном включении полюсного переключателя *5* контакт реле будет переброшен ближайшим импульсом в положение *а* и в дальнейшем останется в этом положении. При этом аккумуляторная батарея нагревателя замкнута на сопротивление *6*, которое подбирается равным сопротивлению *7* цепи нагревателя. При другом включении полюсного переключателя ближайший импульс перебросит контакт реле в положение *б*, при котором батарея замкнута на цепь нагревателя; счетчик начнет счет импульсов.

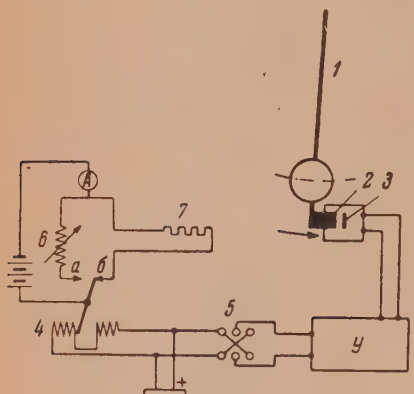


Рис. 6

Чтобы прекратить нагрев, нужно перевести полюсный переключатель в исходное положение. Тогда ближайший импульс перебросит контакт реле на вспомогательную цепь *6*.

Счетчик не засчитывает последнего выключающего импульса, но включающий — нулевой — импульс счетчик считает как первый. Поэтому разность его показаний дает продолжительность нагрева в единицах интервалов между импульсами.

На рис. 7 показана схема усилителя. На его выходных зажимах импульсы имеют пиковое напряжение около 200V и ширину фронта менее одной миллисекунды. Общая продолжительность импульса 3—5 миллисек. Время срабатывания поляризованного реле от напряжения в несколько вольт составляет 2—3 миллисек. Таким образом можно оценить

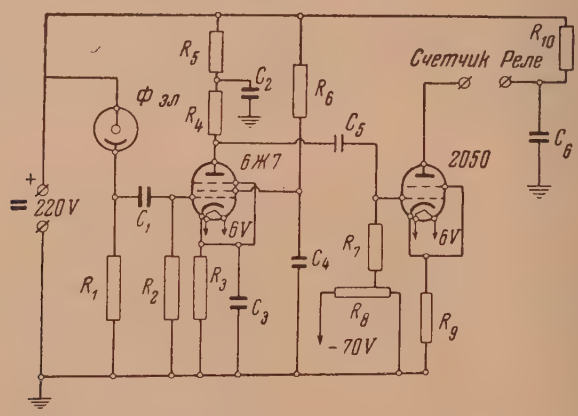


Рис. 7. R_1 — 1,5 $M\Omega$; R_2 — 1 $M\Omega$; R_3 — 2 $k\Omega$; R_4 — 4,00 $k\Omega$; R_5 — 50 $k\Omega$; R_6 — 200 $k\Omega$; R_7 — 0,5 $M\Omega$; R_8 — 0,5 $M\Omega$; R_9 — 200 Ω; R_{10} — 500 $k\Omega$. C_1 — 0,05 μF; C_2 — 10 μF; C_3 — 50 μF (30·100 V); C_4 — 20 μF; C_5 — 1500 pF; C_6 — 1 μF

непостоянство интервалов нагревания примерно в 1—2 миллисек. Так как минимальное время нагрева составляет у нас большею частью около 1 мин, возможная ошибка в определении времени нагревания всегда меньше 0,01%.

Калориметрическая установка Института мер и измерительных приборов обслуживается устройством для дозировки времени, работающим от импульсов, которые дают синхронные контактные часы, работающие

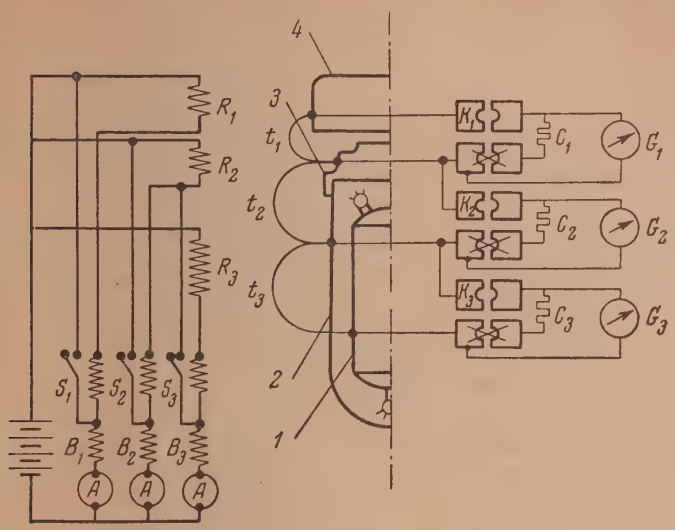


Рис. 8

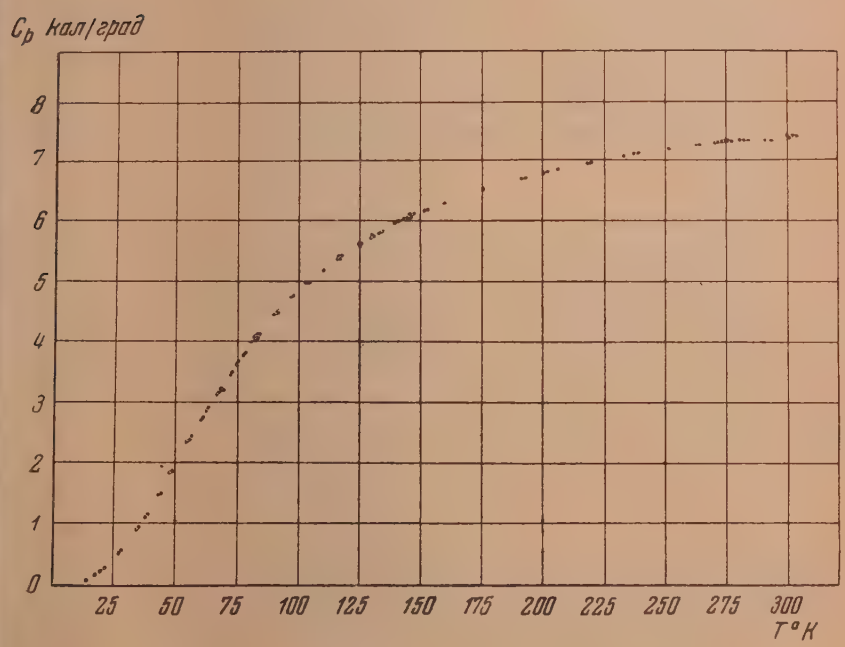


Рис. 9

а стандартной частоте Службы времени (1000 гц). Контакт часов управ-нет тиратроном, в анодную цепь которого включены, так же как на ис. 6, поляризованное реле и счетчик импульсов.

Измерение температуры

Сопротивление платинового термометра мы измеряем при помощи потенциометра ППТН. Так как измеряемое сопротивление между предельными температурами изменяется примерно от 110 до 0,3 Ω, мы пользуемся набором нормальных катушек сравнения.

Чувствительность нашего гальванометра составляет $1 \cdot 10^{-7}$ V на 1 мм шкалы. При такой чувствительности и при тех величинах измерительных токов, которыми мы пользуемся, мы можем измерять температуру вблизи комнатной до ±0,0001°, а при 12° K до ±0,0005°.

Потенциометрическая схема рассчитана на измерения очень высокой точности, но не имеет каких-нибудь существенных особенностей. Заслуживает быть отмеченным только устройство двойного переключателя, коммутирующего токи питания термометра и потенциометра для исключения паразитных термо-э.д.с. при измерениях. Оба переключателя сдвоены и управляются одновременно одной рукояткой. Контакты имеют три положения: два крайних соответствуют перемене направления токов, а в среднем положении и цепь термометра, и цепь потенциометра обесточены. Аккумуляторные батареи замыкаются при этом на сопротивления-заместители, величина которых равна сопротивлениям цепей. Когда переключатели поставлены в среднее положение, зайчик гальванометра на шкале устанавливается в положении, которое является «электрическим нулем» и определяется суммой всех термо-э.д.с. цепи. Такая возможность обесточивать коммутатором измерительную схему в некоторых случаях представляет большое удобство.

Все численные данные, которые будут приведены ниже, получены при помощи термометра Э-1 из платины ИОНХ 3. Для области температур, лежащей выше 90° K, он аттестован в МГИМИП следующими величинами постоянных в уравнениях международной шкалы:

$$\alpha = 0,0039169,$$
$$\beta = 0,1124, \qquad R_0 = 108,991$$
$$\delta = 1,459$$

Мы избегаем для вычисления температуры пользоваться решением уравнений международной шкалы последовательными приближениями. Такой способ вычисления берет слишком много времени; предпочтительнее вести вычисления при помощи таблиц. Ниже 0° C мы пользуемся таблицами П. Г. Стрелкова [2]. Для области температур, лежащей ниже 90° K, мы пользуемся формулой приведения, основанной на «платиновой температуре» с двумя градуировками: при температуре кипения кислорода и при температуре кипения водорода [1]. Градуировки эти выполнены в лаборатории МГИМИП с результатами:

$$W_{90,19^\circ} = 0,24537,$$
$$W_{20,327^\circ} = 0,006461.$$

Измерение W мы приводим к таблицам L6 [3].

Мы убедились, что и ниже 20° можно пользоваться приведением к шкале L6, однако мы считаем нужным иметь контрольные точки, полученные при нескольких температурах в водородной ванне с конденсационным термометром. Следует удостовериться, что результаты, полученные методом приведения, не расходятся с результатами прямой градуировки. У нашего термометра Э-1 температуры градуировочных точек не отличаются от температур, вычисленных по способу приведения, более чем на 0,005°.

Регулировка температуры ширм

Схема контроля температуры и регулировки подогрева ширм приведена на рис. 8. В том варианте системы ширм, которым мы пользуемся при настоящих измерениях, мы измеряем дифференциальными термоэлементами разности температуры между калориметром *1* и основной ширмой *2*, между основной ширмой *2* и колпаком *3*, а также колпаком *3* и нагреваемым цилиндром *4*. Мы пользуемся медно-константановыми термоэлементами, выводя попарно медные электроды к мультифлекс-гальванометрам G_1, G_2, G_3 через штепсельные коммутаторы K_1, K_2, K_3.

Электроды, коммутаторы и провода, ведущие к гальванометрам, образуют чисто медную цепь, в которой могут возникнуть только очень малые паразитные термо-э.д.с. Как всегда, главным источником термо-э.д.с. являются гальванометры; коммутаторы K позволяют определить их электрический нуль. Когда штепсели коммутаторов вставлены в нижние гнезда (отмечены крестиками), тогда гальванометры замкнуты на критические медные сопротивления C_1, C_2, C_3 и показывают собственную термо-э.д.с. После определения электрических нулей гальванометры включаются на дифференциальные термоэлементы путем переноса штепселей в верхние гнезда.

Через R_1, R_2, R_3 обозначены, соответственно, нагревательные обмотки подогреваемого цилиндра, колпака ширмы и основной ширмы. Регулировка силы тока производится в каждой из цепей группою реостатов различной точности, схематически обозначенных буквами B. Миллиамперметры, включенные в каждую цепь, позволяют грубо устанавливать ток, нужный при данной температуре калориметра. Дальнейшая регулировка ведется под контролем термоэлементов. Самая тонкая регулировка при помощи реостатов удается с большим трудом. Удобнее и точнее вести регулировку, шунтируя нагреватели заранее подобранными сопротивлениями при помощи выключателей S_1, S_2 и S_3. Таким образом окончательная подгонка температуры ведется по способу двух мощностей.

Мультифлекс-гальванометры ГПЗ-2, будучи замкнуты на критическое сопротивление, имеют чувствительность около 0,3 μV на деление шкалы. Таким образом изменение напряжения меньше 0,1 μV заведомо может быть замечено.

Производная $\frac{dT}{d\varepsilon}$ для термоэлемента медь-константан при 298° K (25° C) имеет значение 0,025 град/μV, а при 12,5° K — 0,28 град/μV. Следовательно, чувствительность схемы позволяет заметить изменение разности температур между спаями термоэлемента меньше чем на $\pm 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ градуса при комнатной температуре, а у нижнего предела измерений меньше чем на $\pm 0{,}028°$.

Измерение вакуума

Сколько-нибудь точное измерение разряжения не представляет для нас существенного значения. Мы пользуемся ионизационным манометром и измерительным устройством ВК-1.

При комнатной температуре мы работаем с остаточным давлением около $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., а в области жидкого водорода около $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Такое разряжение вполне достигает своей цели.

Ход измерения

Для измерения необходимы два наблюдателя. Один из них занят регулировкой ширм, в то время как другой измеряет энергию, затраченную на нагрев, и снимает кривую зависимости температуры калориметра от времени.

Калориметр доводится до температуры начала измерения охлаждением в ванне: для этого в вакуумную камеру под небольшим давлением вводится теплообменный газ (гелий); затем камера эвакуируется. Если калориметр переохлажден, его подогревают, включая нагревательный ток. При желаемой температуре начинают подбор режима ширм. Ход температуры калориметра падает до скорости порядка 0,0001 град./мин., и тогда начинается окончательная регулировка и приведение системы в равновесие. Подбор режима и установление равновесия занимают около часа.

Установление режима заметно по установившемуся постоянному ходу температуры калориметра. Ход температуры калориметра можно довести до $1 \cdot 10^{-5}$ град./мин. Когда ход надежно установлен, включается нагрев и измеряется его мощность. По истечении времени нагрева наблюдается ход температуры калориметра, соответствующий выравниванию в нем температурного поля. Затем ход вновь приобретает установившееся постоянное значение.

Только когда измерение ведется при предельно низкой температуре, совпадающей с температурой ванны, ходы температуры калориметра оказываются несколько больше, так как их определяет мощность, рассеиваемая в термометре. Ход температуры пустого калориметра при 12° К составляет около 0,0002 град./мин.

В период нагрева калориметра регулировка температуры ширм затруднительна. По колебаниям зайчиков гальванометров вокруг положения равновесия можно оценить колебания температуры ширм. Эти колебабания составляют около $\pm 0{,}05°$ у нижнего предела измерений и около $\pm 0{,}02°$ у верхнего предела измерений.

Когда серия измерений закончена, по экспериментальным точкам строятся кривые хода температуры калориметра, при помощи которых вводятся поправки на уменьшение ΔT, происшедшее за счет потерь тепла. Поправки эти составляют около 0,1% от подъема температуры, так что графический метод всегда дает достаточную точность.

Мы делаем два, иногда три измерения подряд, так что конец одного является началом другого. Затем подогреваем калориметр до температуры начала следующей серии, и весь процесс повторяется.

Как обычно, мы называем теплоемкостью $\overline{C}_p = \frac{\Delta H}{T_1 - T_2}$, относя ее к температуре середины интервала измерения $T = (T_1 + T_2)/2$. Эта средняя теплоемкость отличается от истинной теплоемкости при температуре T: $C_p(\overline{T}) = \frac{dH}{dT}(\overline{T})$. Можно показать, что с достаточной точностью $C_p(\overline{T}) = \overline{C}_p - \frac{d^2}{dT^2} C_p(\overline{T}) \frac{\Delta T^2}{24}$. Отсюда, задавшись некоторой допустимой разницей между $C(\overline{T})$ и $\overline{C}$, можно оценить допустимые величины нагрева калориметра. Считая допустимой разницу в 0,01%, можно

при 12° пользоваться $\Delta T = 0{,}24°$,
» 20° » $\Delta T = 0{,}4°$,
» 100° » $\Delta T = 2°$.

Мы всегда работаем в пределах таких нагревов. В достаточности того устранения теплообмена, которого нам удается добиться, мы убеждаемся, сопоставляя данные, полученные при одной и той же температуре калориметра, но в различных ваннах. Например, мы получаем значения теплоемкости между 50 и 60° К, работая в жидком водороде, т. е. при перепаде температур между калориметром и ванной в 30—40°. Эти значения мы дублируем данными, полученными в ванне с жидким азотом под пониженным давлением, при перепаде всего в несколько градусов.

Около 195° К мы делаем измерения в азотной ванне при перепаде коло 110°, дублируя их измерениями в углекислотной ванне с перепа-ом в 1—2°. Таким образом мы перекрываем измерения на всех интерва-ах.

Получаемые данные всегда не зависят от величины перепада.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ КАЛОРИМЕТРА

Так как для любой калориметрической работы необходимо знать тепло-мкость калориметра, мы определили ее во всем интервале температур. полость проградуированного калориметра был введен для создания нутреннего теплообмена гелий под давлением около 30 мм рт. ст. при омнатной температуре, масса которого составляла 0,61 мг. Теплоем-остью пустого калориметра мы называем теплоемкость его с этим коли-еством гелия.

При нашем устройстве калориметра всегда будет необходимо, измеряя еплоемкость твердого тела, вводить в калориметр некоторое количество елия для теплообмена. Чтобы получить значение теплоемкости иссле-уемого вещества, от брутто-теплоемкости нужно отнять теплоемкость устого калориметра, а затем ввести поправку на разницу в массе тепло-бменного гелия, который находился в калориметре в обоих случаях. еплоемкость теплообменного газа невелика. Все же у нижнего пре-ела измерений она составляет около 1% от теплоемкости пустого калор-метра.

Данные измерений, проделанных между 13 и 304° К, приведены на ис. 9.

Всем полученным значениям свойствен общий недостаток: измерения роводились при слишком малых нагревах, в большинстве случаев от 05 до 0,5°. Дело в том, что теплоемкости пустого калориметра мы изме-ли, когда еще не были достаточно освоены приемы компенсации потерь. ри относительно больших поправках на потери тепла малые нагревы здают благоприятные условия для уменьшения возможной системати-ской погрешности, но одновременно ведут к увеличению относительной грешности случайного характера, которая определяется чувствитель-остью термометра. Естественно, что мы стремились в первую очередь бегать систематических погрешностей и поэтому в начале измерений льзовались очень малыми нагревами.

Результаты измерений показали, что удалось достигнуть очень высо-й точности в измерении малых разностей температуры: несмотря на айне малые нагревы, отдельные точки отступают от выравненной кри-й не более чем на 1% в области средних температур и не более 3% нижнего предела измерений. Выровненная кривая передает зависимость плоемкости пустого калориметра с погрешностью существенно мень-й.

ВЫВОДЫ

Построена установка вакуумного калориметра с экранирующими рмами, позволяющая измерять при низких температурах теплоем-сть веществ, которые при комнатной температуре находятся в твердом ли жидком состоянии.

Вакуумный кожух калориметра сделан разборным благодаря введе-ю разборного вакуумного уплотнения, работающего при низких тем-ратурах.

Установка снабжена всеми необходимыми вспомогательными устрой-ами; дозировка энергии, подаваемой в калориметр, осуществляется ейным устройством, включающим измеряемую мощность на целое

число импульсов, создаваемых маятником или получаемых от Службы времени.

Проградуирован пустой калориметр. При помощи описанной установки можно вести измерения в диапазоне 12—300° К.

Академия наук СССР
Институт физических проблем
им. С. И. Вавилова
Московский государственный институт
мер и измерительных приборов

Поступила
8.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Стрелков, А. С. Боровик-Романов и М. П. Орлова, Журн. физ. химии, 28, 345, 1954.
2. П. Г. Стрелков, Труды Москв. гос. ин-та мер и измерительных приборов, вып. 3, Температурные измерения, стр. 20—48, Машгиз, 1950.
3. H. Hoge a. F. Brickwedde, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 22, 351, 1939.

ЗЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ АНИОНОВ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНА $S_2O_8^{--}$ НА КАПЕЛЬНОМ КАТОДЕ

Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин

Как показала впервые Т. А. Крюкова [1], при электровосстановлении анона, если общая концентрация электролитов в растворе мала, наблюдается аномальная зависимость плотности тока от потенциала электрода. При возрастании отрицательных значений потенциала плотность тока, как обычно, сначала возрастает, достигает величины, соответствующей предельному току диффузии, но при переходе от положительных значений заряда электрода к отрицательным начинает падать и вновь растет лишь при сильно отрицательных потенциалах. Вследствие этого на поляризационной кривой в области отрицательных значений заряда электрода наблюдается минимум. Минимум этот в случае анона $S_2O_8^{--}$ исчезает при повышении общей концентрации электролитов в растворе и, особенно, при введении в раствор поливалентных катионов.

Аналогичные минимумы наблюдали позже Лайтинен и Онштотт [2] при электровосстановлении анона $PtCl_4^{--}$.

Г. М. Флорианович [3] было исследовано электровосстановление ряда анионов на капельном ртутном и на вращающемся амальгамированном электродах и обнаружен аномальный ход поляризационных кривых в случае восстановления ионов $S_2O_8^{--}$, $Fe(CN)_6^{---}$, $PtCl_6^{--}$, $PtCl_4^{--}$, $IrCl_6^{--}$, $RhCl_6^{---}$. Спад тока при переходе через нулевую точку заряда электрода наблюдался также в случае восстановления ионов $S_2O_8^{--}$ и $Fe(CN)_6^{---}$ на Cd-электроде, $S_2O_8^{--}$ на Pb-электроде [4], пирофосфатных комплексов меди на Cu-электроде [5], анона $Pt(NO_2)_4^{--}$ на Hg-электроде [6] и CdJ_4^{--} в ацетонитрильном растворе на Hg-электроде [7].

Явление это, имеющее, повидимому, общее значение при восстановлении двух- и трехвалентных анионов*, может быть объяснено, если учесть, что отрицательный заряд поверхности электрода создает препятствие для реакции, в которой участвует анион, несущий также отрицательный заряд. Действие отрицательного заряда поверхности, как это показал В. Г. Левич [8], может быть истолковано на основе представления о замедленном установлении равновесия между ионами в объеме раствора и ионами, находящимися у поверхности электрода. В том случае когда ион, приближающийся к поверхности электрода, должен преодолеть отталкивание со стороны зарядов поверхности, скорость перехода ионов из объема раствора к поверхности электрода не может превышать некоторой конечной величины, зависящей от значения ψ_1-потенциала. Величина эта является, таким образом, верхним пределом для плотности тока, проходящего через электрод, и при переходе ψ_1-потенциала к более отрицательным значениям плотность тока должна падать. Теория эта, однако, не в состоянии объяснить вторичный подъем плотности тока при еще более отрицательных потенциалах электрода, если только не предположить, что в этом случае реакция протекает за счет туннельного перехода электронов из электрода на восстанавливающийся ион на расстояниях порядка толщины диффузного двойного слоя. Наблюдаемые в случае восстановления иона $S_2O_8^{--}$ поляризационные кривые

* Согласно Конопик, спад тока в области сильно отрицательных потенциалов наблюдается и при восстановлении одновалентного анона ClO_2^- [30].

можно истолковать без такого дополнительного допущения, если предположить, что в ходе процесса электролиза сохраняется равновесие между ионами в объеме раствора и ионами у поверхности электрода, но что разряд последних является медленной реакцией, к которой применимы уравнения теории замедленного разряда в их обычном виде.

Для силы тока i в этом случае получается выражение:

$$\frac{i}{1-(i/i_d)} = K\,[A]\,\exp\frac{\alpha F}{RT}\left(-\varphi + \frac{\alpha - n}{\alpha}\,\psi_1\right), \qquad (1)$$

где i_d — предельный ток диффузии, A — концентрация реагирующего вещества вдали от электрода, n — заряд реагирующей частицы (в случае анионов n нужно считать отрицательным), φ — разность потенциалов между электродом и раствором, ψ_1 — потенциал на расстоянии радиуса реагирующей частицы от поверхности электрода, k и α — постоянные, причем $0 < \alpha < 1$ [3, 9]. В случае анионов α и n имеют противоположные знаки, вследствие чего коэффициент перед ψ_1 превышает единицу, в особенности, если $n = -2$ или $n = -3$. В то время как, согласно уравнению (1), возрастание отрицательных значений φ приводит к увеличению i, аналогичное изменение ψ_1 действует в обратном направлении. В разбавленных растворах вблизи точки нулевого заряда величина ψ_1 существенно изменяется при изменении φ, и из-за наличия коэффициента $\frac{\alpha - n}{\alpha}$ перед ψ_1 влияние изменения ψ_1 преобладает над влиянием изменения φ, что приводит к аномальному падению плотности тока при возрастании катодной поляризации. При дальнейшем увеличении $-\varphi$, вдали от точки нулевого заряда, ψ_1 изменяется уже сравнительно мало, и зависимость i от поляризации определяется, в первую очередь, членом, содержащим оснепредственно φ, вследствие чего ток начинает вновь возрастать.

Как было показано в диссертации Г. М. Флорианович [3], уравнение (1) количественно выражает зависимость i от φ при восстановлении $S_2O_8^{--}$ в присутствии KCl. Поляризационные кривые восстановления 0,001 N $K_2S_2O_8$ ($A = 5\cdot10^{-7}$ моль/см^3) на фоне 0,1 N, 0,01 N и 0,001 N KCl, полученные на капельном ртутном электроде в интервале потенциалов от —0,5 до —1,6 V (против нормального каломельного электрода), могут быть удовлетворительно выражены при помощи этого уравнения, если принять $i_d = 2{,}3\cdot10^{-6}$, $k = 1{,}2\cdot10^{-3}$, $\alpha = 0{,}28$ (φ при этом отсчитывалось от точки нулевого заряда). Необходимо, однако, отметить, что в случае восстановления комплексных анионов металлов группы платины наблюдается более сложная картина, которая пока не поддается количественному истолкованию и для объяснения которой, возможно, потребуются несколько иные допущения [3, 9].

Из уравнения (1) вытекает, что при изменении природы металла начало спада поляризационной кривой электровосстановления аниона должно перемещаться в соответствии с изменением положения нулевой точки металла. Этот вывод нашел свое подтверждение при измерении поляризационных кривых восстановления ионов $S_2O_8^{--}$ и $Fe(CN)_6^{---}$ на кадмиевом и свинцовом электродах [4]. Одно существенное обстоятельство оставалось до последнего времени неясным, а именно: на основании уравнения (1) можно было ожидать, что специфическая адсорбция анионов на положительно или слабо отрицательно заряженной поверхности электрода, смещающая ψ_1 в сторону более отрицательных значений, должна резко замедлять разряд анионов. В случае разряда катионов ($n > 0$ и, следовательно, $\alpha - n < 0$) адсорбция анионов должна вызывать обратный эффект, т. е. приводить к ускорению реакции.

Это явление, впервые обнаруженное Б. Н. Кабановым, З. А. Иофа, Е. М. Кучинским и Ф. Чистяковым на примере разряда иона водорода [10], в настоящее время изучено для ряда случаев восстановления катионов металлов (литературу см. у А. П. Мартиросяна и Т. А. Крюковой [11]). Как показал Я. М. Колотыркин

[12], влияние специфической адсорбции анионов на разряд ионов водорода приводит к тому, что изменение хода кривых зависимости перенапряжения от логарифма i вблизи точки нулевого заряда Cd, Pb и Tl имеет знак, обратный знаку, который следовало бы ожидать без учета специфической адсорбции анионов. Из уравнения (1) следует, что восстановление нейтральных молекул ($n = 0$), как и восстановление анионов, должно замедляться в присутствии адсорбирующихся анионов. Это явление было обнаружено и изучено для случая восстановления кислорода на ртутном электроде [13, 14] и наблюдается также при восстановлении кислорода на Pt-электроде [15]. Однако при $n = 0$ коэффициент перед ψ_1 в уравнении (1) равен единице, и влияние ψ_1-потенциала на скорость реакции должно не слишком сильно сказываться.

Наибольших эффектов такого рода можно было ожидать и случае восстановления анионов. Величины $-n$ и α имеют в этом случае одинаковые знаки, и коэффициент перед ψ_1 в уравнении (1) может достигнуть весьма больших значений. Так, при $n = -2$ $\alpha = 0{,}28$ (см. выше), $\frac{\alpha - n}{\alpha} = 8{,}14$. Поэтому присутствие адсорбирующихся анионов должно было бы резко замедлять восстановление анионов. Эффект этот, однако, не был обнаружен в цитированных выше работах по восстановлению на ртутном катоде, как это и было указано в [9]*. С экспериментальной стороны трудность исследования действия анионов на эту реакцию заключается в том, что потенциалы, при которых скорость восстановления $S_2O_8^{--}$ определяется скоростью самого электрохимического процесса, а не скоростью диффузии, настолько положительны, что на восстановление $S_2O_8^{--}$ накладывается растворение ртути. Последнее, как известно [13], сильно ускоряется в присутствии анионов, образующих прочные комплексы с двувалентной ртутью. Так как способность к адсорбции анионов на ртути идет во многих случаях параллельно способности к комплексообразованию, то для того, чтобы определить влияние адсорбции анионов на восстановление $S_2O_8^{--}$, необходимо было отделить изменения поляризационной кривой, вызванные указанным эффектом, от изменений, вызванных действием анионов на анодное растворение ртути. Для этой цели в настоящей работе был использован принцип независимости протекания катодного и анодного процессов, который применялся в работе Я. М. Колотыркина и А. Н. Фрумкина [17] для определения анодной поляризационной кривой никеля при одновременном протекании процесса разряда иона водорода. Найденная на опыте суммарная поляризационная кривая восстановления $S_2O_8^{--}$ на ртутном капельном электроде, сопровождающегося ионизацией ртути, исправлялась на силу тока, соответствующую анодному процессу ионизации ртути. Последняя определялась из поляризационной кривой анодного растворения, измеренной при помощи капельного электрода в тех же условиях, но в растворах, не содержащих иона $S_2O_8^{--}$. Аналогичный метод применялся в [13] для определения кинетики восстановления O_2 в присутствии комплексообразующих анионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения производились на ртутном электроде по методике, разработанной ранее в работах Т. А. Крюковой [18]. Период капания в наших опытах колебался от 6,5 до 3 сек., величина $m^{2/3}t^{1/6}$, где m — количество ртути, вытекающей из капилляра в единицу времени, t — период капания при потенциале $-0{,}25$ V (н. в. э.), равнялась 2,1. Изменение этой величины с потенциалом не учитывалось.

Используемые для приготовления растворов соли дважды перекристаллизовывались из дважды перегнанной воды и прокаливались при температуре красного каления в течение 1 часа для удаления примесей органических веществ. KJ после

* В работе А. П. Мартиросяна и Т. А. Крюковой [11] наблюдалось некоторое усиление тормозящего действия адсорбирующихся нейтральных молекул на реакцию восстановления $S_2O_8^{--}$ в присутствии адсорбирующихся анионов. Замедляющее влияние адсорбции аниона CN^- на обмен в системе $Cr(CNS)_6^{----}/Cr(CNS)_6^{---}$ обнаружил Рандлес [16].

перекристаллизации прогревался в вакууме при 450° С; $K_2S_2O_8$ высушивался на воздухе.

Исследуемый раствор насыщался электролитическим водородом, предварительно очищенным пропусканием через печь с палладированным асбестом при температуре 300° С и промывалку с раствором плюмбита. Спустя 2—3 часа продувание прекращалось и снималась кривая зависимости тока от потенциала электрода. При измерениях на ртутном электроде в атмосфере водорода в отсутствие $K_2S_2O_8$ при достаточно положительных потенциалах может происходить только растворение ртути. Ток, измеренный при отрицательных потенциалах, в этом случае соответствует току заряжения. После снятия поляризационной кривой анодного растворения ртути к раствору в измерительной ячейке (100 см³) добавлялось 0,5—1 см³ раствора персульфата, раствор перемешивался пропусканием водорода и измерялась поляризационная кривая*.

Во избежание возможного восстановления $S_2O_8^{--}$ в присутствии металлической ртути анода в отдельных опытах раствор насыщался водородом в вспомогательной ячейке, откуда затем передавливался в ячейку, в которой производились измерения поляризационной кривой. В этих опытах не допускалось накопления ртути на дне измерительной ячейки, и поляризация капли производилась при помощи выносного электрода, ячейка которого соединялась с измерительной ячейкой сифоном с краном. Существенной разницы в результатах, полученных в этих опытах, и опытах, в которых насыщение исследуемого раствора водородом производилось в измерительной ячейке в присутствии металлической ртути анода, однако, обнаружено не было. Потенциал измерялся при помощи сифона, конец которого был подведен возможно близко к поверхности капли.

Приведенные на рисунках значения потенциала отнесены к нормальному водородному электроду. Поляризационные кривые, измеренные в растворах 1 N Na_2SO_4, KCl и KBr, изображены на рис. 1. Кривые *1'*, *2'*, *3'* при положительных потенциалах — кривые анодного растворения ртути в соответствующих растворах при отсутствии $S_2O_8^{--}$.

В согласии с прежними данными И. А. Багоцкой [13] растворение ртути ускоряется в присутствии анионов, образующих с нею комплексы, и поляризационные кривые смещаются в направлении менее положительных потенциалов.

Кривые *1, 2, 3* на рис. 1 — поляризационные кривые в тех же растворах, содержащих, однако, 10^{-4} M $K_2S_2O_8$**.

Как указывалось выше, сила тока I, измеренная в этих случаях, складывается из тока $I_к$ — катодного процесса восстановления $K_2S_2O_8$ и тока $I_а$ — анодного процесса растворения ртути. Очевидно,

$$I_к = I - I_а. \qquad (2)$$

Мы будем считать положительными катодные значения тока.

Измеренные значения I и $I_а$ включают еще ток заряжения; величина $I_к$, вычисленная по уравнению (2), очевидно, свободна от этой погрешности.

Практическое использование уравнения (2) возможно только при одном дополнительном допущении. Действительно, суммарный ток измеряется в присутствии иона $S_2O_8^{--}$, анодный же ток $I_а$ — в отсутствие последнего. Поэтому использование уравнения (2) предполагает, что ион $S_2O_8^{--}$ в 10^{-4} M концентрации не влияет на скорость анодного растворения ртути и на ток заряжения. Последнее допущение, учитывая малую концентрацию этого иона и относительно небольшую величину всей поправки на ток заряжения, не вызывает сомнений. Вопрос о

---

* Поскольку водные растворы KJ в присутствии кислорода воздуха быстро разлагаются на свету с выделением J_2, растворы KJ нужной концентрации готовились непосредственно перед опытом растворением найденного по расчету количества соли в известном объеме воды, предварительно насыщенной водородом.

** На кривой, измеренной в растворе 10^{-4} M $K_2S_2O_8$, на фоне 1 N KCl при потенциале 0—0,1 V наблюдается небольшое повышение тока по сравнению с предельным током диффузии, что является слабо выраженным полярографическим максимумом 1-го рода.

озможном влиянии иона $S_2O_8^{--}$ на анодное растворение ртути требует обого рассмотрения. Такое влияние могло бы сказаться, если бы ион $_2O_8^{--}$ принадлежал к числу сильных комплексообразователей по отно-ению к ртути. Комплексообразующее действие этого иона проявилось бы, корее всего, на фоне SO_4^{--}, который среди исследованных нами нионов обладает наименьшей комплексообразующей способностью. В том случае анодное растворение ртути в $Na_2SO_4 + K_2S_2O_8$ происходило ы при менее положительных потенциалах, чем в Na_2SO_4, не содержащем $_2O_8^{--}$, и восходящая ветвь кривой *1* рис. 1 была бы смещена в отрица-

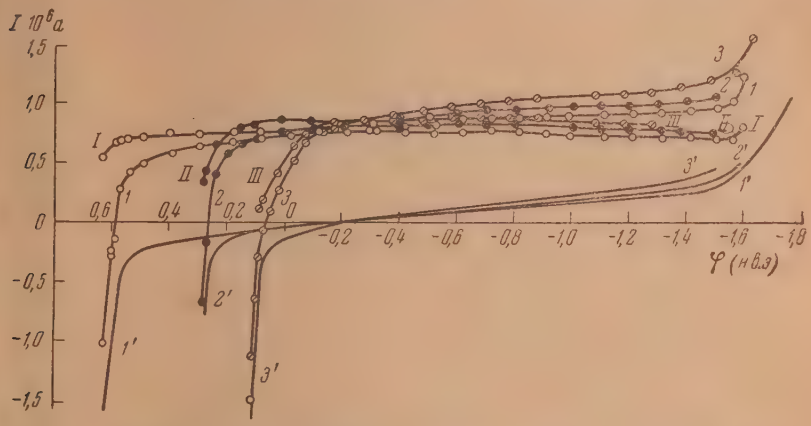


Рис. 1. *1', 2', 3'* — поляризационные кривые в растворах $1N\ Na_2SO_4$, KCl, KBr при отсутствии $K_2S_2O_8$; *1, 2, 3* — поляризационные кривые в растворах $1N\ Na_2SO_4$, KCl, KBr, содержащих $10^{-4}M\ K_2S_2O_8$. *I, II, III* — зависимость тока от потенциала для процесса восстановления $10^{-4}M\ K_2S_2O_8$ на фоне $1N\ Na_2SO_4$, KCl и KBr, вычисленная по уравнению (2)

ельную сторону (направо) по сравнению с восходящей ветвью кривой *1'*. Такого рода эффект, однако, не наблюдается; иначе говоря, комплексо-бразование с $S_2O_8^{--}$ не проявляется даже на фоне Na_2SO_4 и тем более е может играть никакой роли в присутствии более сильных комплексо-бразователей, какими являются ионы Cl^-, Br^- и J^-*.

Кривые восстановления $10^{-4}M\ K_2S_2O_8$ в $1N$ растворах Na_2SO_4, KCl KBr (*I, II, III* рис. 1) были найдены графически по экспериментальным кривым *1', 2', 3'* и *1, 2, 3* при помощи уравнения (2).

Как видно из рисунка, исправления на анодный ток особенно зна-ительны в растворе $1N\ Na_2SO_4$. В этом случае исправить экспери-ментальную кривую удается лишь до значений потенциала, при котором

---

* Практическое отсутствие влияния иона $S_2O_8^{--}$ на анодный процесс вытекает акже из следующего соображения. Так как комплексные анионы из двухвалентной тути и иона $S_2O_8^{--}$ должны были бы содержать, по меньшей мере, две группы $S_2O_8^{--}$, о в случае образования таких ионов добавочный (по сравнению с током фона) анод-ный ток растворения должен был бы расти пропорционально квадрату или более ысокой степени концентрации $S_2O_8^{--}$. Наличие такого тока не учитывается урав-ением (2); вычисленный по этому уравнению катодный ток восстановления $_2O_8^{--}$, $I_к$, должен бы был, следовательно, расти не пропорционально концентрации $_2O_8^{--}$, как того можно было бы ожидать для реакции восстановления $S_2O_8^{--}$, медленнее. Сопоставление токов $I_к$, вычисленных по (2) на основании опытов с рас-воранами $1N$ KCl + $10^{-4}M\ K_2S_2O_8$ и $1N$ KCl + $2\cdot10^{-4}M\ K_2S_2O_8$, не обнаруживает, однако, отклонений от пропорциональности этих токов концентрации $S_2O_8^{--}$, что ишний раз подтверждает правильность нашего вывода.

сила тока составляет 75% от величины предельного тока. При бо положительных потенциалах ток растворения ртути сильно возраст и небольшое изменение потенциала вызывает очень резкое его изменен Это делает исправление круто идущей ветви экспериментальной кри *I* мало надежным. В растворах 1 *N* KCl и KBr растворение ртути ис жает поляризационную кривую восстановления $S_2O_8^{--}$ в несколько ме шей степени, что дает возможность исправить поляризационную крив в растворе KCl до потенциала полуволны, а в растворе KBr и до бо низких значений силы тока.

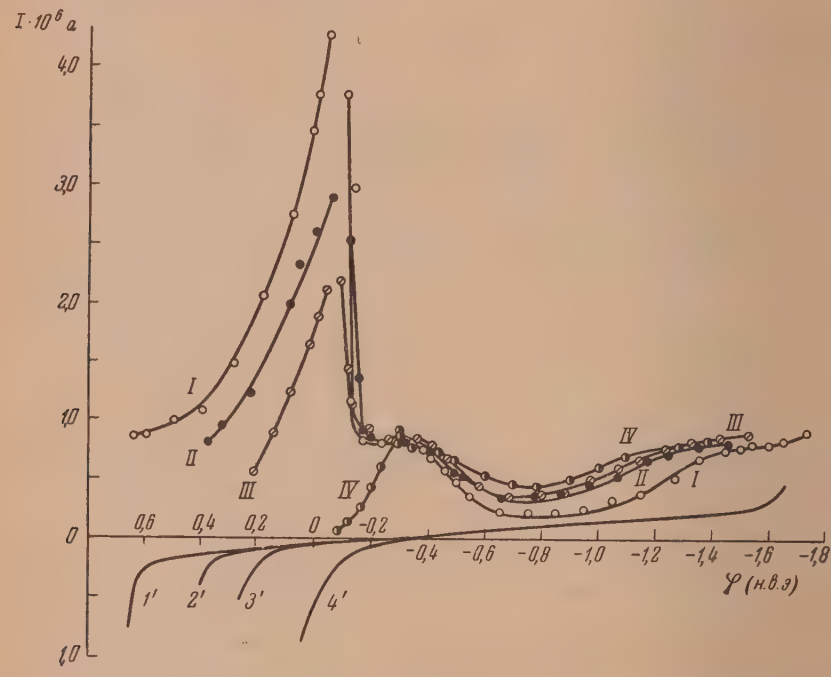


Рис. 2. *1', 2', 3', 4'* — поляризационные кривые в растворах 0,01 *N* Na_2SO_4, KCl, KBr и KJ при отсутствии $K_2S_2O_8$. *I, II, III, IV* — зависимость тока от потенциала для процесса восстановления $10^{-4}M$ $K_2S_2O_8$ на фоне 0,01 *N* Na_2SO_4 KCl, KBr и KJ, вычисленная по уравнению (2)

Результаты измерений в растворах $10^{-2}N$ Na_2SO_4, KCl, KBr и представлены на рис. 2. Кривые *I, II, III, IV* изображают зависимо тока от потенциала для процесса восстановления $K_2S_2O_8$ ($10^{-4}M$), испр ленную на анодный ток и ток заряжения.

При потенциалах, соответствующих положительным значениям заря поверхности ртути, на поляризационных кривых в 0,01 *N* растворах фо наблюдаются полярографические максимумы 1-го рода. Как видно рис. 2, в растворах KCl и KBr торможение реакции восстановлен $S_2O_8^{--}$ поверхностно-активными анионами приводит к частичному под лению максимума. В растворе KJ адсорбция J^- на поверхности ртути столько смещает потенциал восстановления $S_2O_8^{--}$ в сторону отри тельных значений, что полярографический максимум на поляризационн кривой почти не наблюдается*.

* В 10^{-2} *N* растворе KJ удается снять поляризационную кривую восстановле $S_2O_8^{--}$. В 1 *N* KJ ион J^- быстро реагирует с $K_2S_2O_8$ с выделением свободного В $10^{-2}N$ растворе реакция эта протекает настолько медленно, что практически мешает производству измерений.

Согласно теории концентрационной поляризации зависимость между потенциалом электрода и силой тока может быть выражена уравнением:

$$\varphi - \varphi_{1/2} = \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{I_d}{I} - 1\right),$$

где I_d — предельный ток диффузии $S_2O_8^{--}$, $\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны, не искаженный растворением ртути.

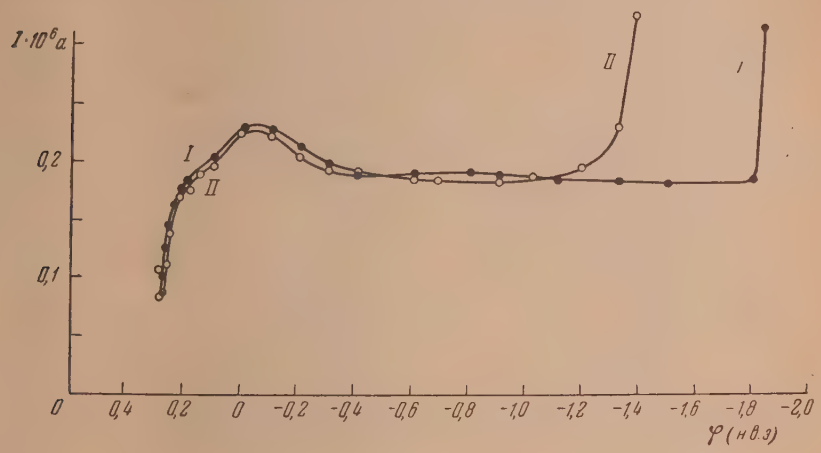


Рис. 3. Зависимость тока от потенциала для процесса восстановления $S_2O_8^{--}$, вычисленная по уравнению (2), в растворах: I — $2{,}2 \cdot 10^{-4} M$ $K_2S_2O_8$ + $1N$ KCl; II — $2{,}2 \cdot 10^{-4} M$ $K_2S_2O_8$ + $1\,N$ KCl + $10^{-2} N$ H_2SO_4

В случае необратимого процесса величина постоянной α принимает дробные значения и характеризует зависимость скорости электродного процесса от потенциала.

Из данных, полученных при восстановлении $10^{-4}\,M$ $K_2S_2O_8$ на фоне $1\,N$ KBr и $0{,}01N$ KJ, т. е. для тех случаев, когда при помощи уравнения (2) удается определить значительную часть кривой, в которой скорость восстановления определяется скоростью самого электрохимического процесса, а не скоростью диффузии $S_2O_8^{--}$ к электроду, нами была найдена величина $b = \frac{RT}{\alpha F} \ln 10$. Значения величины b для процесса восстановления $S_2O_8^{--}$ на фоне $1\,N$ KBr и $0{,}01\,N$ KJ близки между собой и равны соответственно 0,097 ($\alpha = 0{,}59$) и 0,105 ($\alpha = 0{,}55$).

Т. А. Крюковой [1] было показано, что восстановление $S_2O_8^{--}$ происходит без участия ионов водорода. Зависимости силы тока от потенциала при восстановлении $2{,}2 \cdot 10^{-4}\,M$ $K_2S_2O_8$, полученная нами на фоне нейтрального и подкисленного растворов $1\,N$ KCl (рис. 3, кривые I и II), подтверждают это положение, поскольку влияние иона водорода не сказывается.

При исследовании 0,01 N растворов было обнаружено, что в присутствии $0{,}01\,N$ HCl на поляризационной кривой восстановления $S_2O_8^{--}$ наблюдается несколько более глубокий минимум, чем в присутствии 0,01 N KCl. Это явление, однако, нами не было исследовано детальнее.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных следует, что присутствие анионов вызывает резкое торможение реакции восстановления иона $S_2O_8^{--}$; хотя исправление на анодный ток ионизации ртути и наличие полярографических максимумов в более разбавленных растворах делают определение восходящей ветви неточным, влияние анионов на ход поляризационных кривых настолько велико, что в реальности указанного эффекта не может быть никаких сомнений. В нормальных растворах можно сравнить потенциалы, в которых величина тока достигает 0,8 i_d: Na_2SO_4 0,62; KCl 0,25; KBr — 0,08. В 0,01 N растворах соответствующие значения равны: в Na_2SO_4 0,7; KCl 0,45; KBr 0,21; KJ — 0,25 (значения для Na_2SO_4 и KCl в этом случае можно только грубо оценить, экстраполируя опытные данные). Наблюдаемые сдвиги потенциала восстановления $S_2O_8^{--}$, вызванные адсорбцией анионов, повидимому, превышают эффекты такого рода для других реакций. В согласии с уравнением (1) находится и то обстоятельство, что увеличение концентрации аниона в растворе, как это видно из приведенных выше данных, уменьшает скорость реакции восстановления, причем эффект этот тем больше, чем больше адсорбируемость аниона. При переходе от 0,01 N к нормальным растворам потенциал, при котором $i = 0{,}8\, i_d$, сдвигается в отрицательную сторону на несколько сотых вольта в случае Na_2SO_4, на 0,2 в KCl и на 0,3 в KBr.

Влияние анионов на поляризационные кривые в 0,01 N растворах сказывается не только в сдвиге волны в сторону более отрицательных потенциалов, но и в подавлении наблюдаемого полярографического максимума 1-го рода. Последнее также является результатом адсорбции анионов; действительно, вследствие смещения волны в отрицательную сторону потенциалы, при которых происходит реакция восстановления, приближаются к потенциалам нулевого заряда в соответствующих растворах, что затрудняет появление полярографического максимума. Адсорбция анионов приводит также к повышению наклона $\lg \frac{i}{i_d - i}$, —φ кривой (уменьшению коэффициента b) по сравнению с теми значениями, которые можно было ожидать на основании величины α, найденной по измерениям в области отрицательной ветви, так как, согласно уравнению (1),

$$b = -\frac{\partial \varphi}{\partial \lg \frac{i}{i_d - i}} = \frac{RT \ln 10}{\alpha F \left(1 - \frac{\alpha - n}{\alpha} \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi}\right)}.$$

При наличии специфической адсорбции анионов

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} < 0\,*$$

---

* Утверждение, согласно которому при наличии специфической адсорбции анионов на положительно заряженной поверхности величина $\partial\psi_1/\partial\varphi$ имеет отрицательное значение, т. е. ψ_1-потенциал делается более отрицательным по мере роста положительных значений φ, обосновывается, в первую очередь, возрастанием опытных значений адсорбции катиона на восходящей ветви электрокапиллярной кривой по мере удаления от ее максимума [19], поскольку адсорбция катиона непосредственно указывает на отрицательную величину потенциала. К такому же результату приводит и рассмотрение данных Грэма [20] по зависимости дифференциальной емкости ртутного электрода от природы катиона в 0,1 N растворах хлоридов. Зависимость эта минимальна при потенциале несколько более положительном, чем точка нулевого заряда, увеличивается по мере удаления в обе стороны от этой точки, что указывает, в частности, на возрастание адсорбции катионов и, следовательно, отрицательного ψ_1-потенциала при увеличении положительного заряда поверхности. К более подробному рассмотрению этого вопроса мы предполагаем вернуться в другом сообщении.

следовательно,

$$b < \frac{RT}{\alpha F} \ln 10.$$

Действительно, при $\alpha = 0{,}28$, $\frac{RT}{\alpha F} \ln 10 = 0{,}21$, в то время как значения b найденные из наклона положительных ветвей $\lg \frac{i}{i_d - i}$, $-\varphi$ кривых, равны 0,1.

В присутствии O_2 в качестве окислителя введение в раствор анионов Br^- или J^- увеличивает скорость саморастворения ртути; иначе говоря, обусловленное комплексообразованием с анионами ускорение анодного процесса ионизации ртути перекомпенсирует замедление катодного процесса восстановления кислорода [13]. Однако торможение реакции восстановления $S_2O_8^{--}$ адсорбирующимися анионами настолько велико, что в присутствии $S_2O_8^{--}$ скорость саморастворения ртути, определенная, как в [13], по поляризационным кривым, при введении в раствор указанных анионов, несмотря на ускорение анодного процесса, не увеличивается, а уменьшается.

Уменьшение скорости реакции восстановления при повышении адсорбции анионов на положительно заряженной поверхности ртути находится в полном соответствии с увеличением скорости этой же реакции при увеличении адсорбции катионов на отрицательно заряженной поверхности. Однако, как ни велико влияние адсорбции анионов на кинетику рассматриваемого процесса, оно все же меньше, чем этого можно было бы ожидать на основании уравнения (1). В этом легко убедиться следующими расчетами.

Обозначим значение потенциала и тока, соответствующие восходящей ветви поляризационной кривой процесса восстановления $S_2O_8^{--}$ индексом 1 а значения, соответствующие области спада этой кривой при отрицательных зарядах поверхности, — индексом 2 и выберем два значения φ_1 и φ_2 так, чтобы выполнялось условие $i_1 = i_2$. Токи i_1 и i_2 могут быть при этом измерены как в том же, так и в различных растворах, если только $[A] = \text{const}$.

Согласно уравнению (1)

$$-\varphi_1 + \frac{\alpha - n}{\alpha} (\psi_1)_1 = -\varphi_2 + \frac{\alpha - n}{\alpha} (\psi_1)_2. \qquad (3)$$

Из уравнения (3), заменяя коэффициент перед ψ_1 на его числовое значение 8,14, получаем

$$(\psi_1)_1 = 0{,}123 (\varphi_1 - \varphi_2) + (\psi_1)_2. \qquad (4)$$

Значения $(\psi_1)_2$, относящиеся к случаю отрицательно заряженной поверхности и одно-одновалентного электролита при отсутствии специфической адсорбции, могут быть вычислены из теории двойного слоя. Как показал В. С. Багоцкий [21], результаты таких расчетов хорошо сходятся с опытными данными по влиянию состава раствора на кинетику разряда иона водорода. Из вычисленных значений $(\psi_1)_2$ при помощи уравнения (4) можно найти значения $(\psi_1)_1$. Такие расчеты были проведены для всех исследованных растворов, причем для φ_2 было выбрано значение —0,8. Сила тока i в 10^{-4} M $K_2S_2O_8 + 0{,}01$ N KCl при этом потенциале равна $0{,}4\, i_d$. Так как нулевая точка ртути лежит при —0,472 V против н. к. э. [22], следовательно, при —0,19 V относительно н. в. э., то значению $\varphi_2 =$ = —0,8 V соответствует скачок потенциала и двойном слое, равный —0,61.

При этом скачке потенциала в 0,01 N растворе одно-одновалентного электролита расчет, проведенный так, как это указано в [21], дает для значения $(\psi_1)_2 = -0{,}137$ V. Значения φ_1, соответствующие выбранной величине φ_2 в различных растворах, находились графически по кривым рис. 1 и 2; в случае растворов Na_2SO_4 и KCl при этом приходится производить довольно значительную экстраполяцию. Однако, как это следует из уравнения (4), неточность в определении величины φ_1 относительно мало отражается на окончательном результате. Из значений φ_1, φ_2 и $(\psi_1)_2$ при помощи уравнения (4) были найдены значения $(\psi_1)_1$, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Раствор	φ_1	$(\psi_1)_1$
0,01 N Na_2SO_4	0,8	0,062
1 N Na_2SO_4	0,7	0,047
0,01 N KCl	0,52	0,025
1 N KCl	0,28	—0,003
0,01 N KBr	0,26	—0,008
1 N KBr	0,04	—0,033
0,01 N KJ	—0,18	—0,058

Как и следовало ожидать вычисленные согласно уравнению (4) значения $(\psi_1)_1$ смещаются в отрицательную сторону при увеличении концентрации электролита и увеличении адсорбируемости аниона. За исключением растворов Na_2SO_4 и 0,01 N KCl, во всех остальных случаях вычисленные значения $(\psi_1)_1$ имеют отрицательный знак, что указывает на значительную специфическую адсорбцию аниона. К сожалению, мы не располагаем теорией, которая позволила бы вычислять величины ψ_1 в случае специфической адсорбции анионов на положительно заряженной поверхности, что дало бы возможность сопоставить найденные нами значения ψ_1 с теоретическими. Однако величины ψ_1 в максимуме электрокапиллярной кривой определенного раствора могут быть найдены из сдвига потенциала, соответствующего этому максимуму, относительно точки нулевого заряда в отсутствие специфической адсорбции. Представляет интерес сопоставить изменения значений $(\psi_1)_1$, вычисленных по уравнению (4), при переходе от растворов Na_2SO_4 к растворам KCl, KBr и KJ с изменениями ψ_1-потенциала, найденными из положения максимумов электрокапиллярных кривых; необходимо, однако, иметь ввиду, что потенциалы максимумов электрокапиллярных кривых отличны от значений φ_1, которым соответствуют найденные нами значения $(\psi_1)_1$, а именно, потенциалы максимумов гораздо отрицательнее потенциалов φ_1. Поэтому следовало бы ожидать, что изменения значений $(\psi_1)_1$ по своей абсолютной величине будут существенно превышать величины сдвигов потенциалов электрокапиллярного максимума.

В действительности, как видно из табл. 2, числа второго столбца, кроме случаев 0,01 N KCl и 0,01 N KBr, по своей абсолютной величине заметно меньше чисел третьего столбца, причем различие это возрастает по мере увеличения адсорбируемости и концентрации аниона. Иначе говоря, торможение реакции восстановления $S_2O_8^{--}$ благодаря специфической адсорбции анионов меньше, чем этого можно было ожидать на основании электрокапиллярных данных, предполагая, что уравнение (1) остается количественно применимым в случае положительного заряда поверхности. Аналогичное сопоставление величин изменений ψ_1-потенциалов, определенных из кинетических измерений, с одной стороны, и из электрокапиллярных — с другой, в случае электровосстановления O_2 на ртутном электроде приводит к удовлетворительному согласию с опытом [14]. Отличительные особенности действия отрицательных зарядов специфически адсорбированных анионов на течение реакции электровосстановления $S_2O_8^{--}$ по сравнению с действием зарядов поверхности электрода выступают еще более резко, если попытаться применить уравнение (1) для сравнения скорости реакции в максимуме электрокапиллярной кривой и при отрицательном заряде поверхности.

Таблица 2

Раствор	Изменение $(\psi_1)_1$ при переходе от раствора Na_2SO_4 к раствору данного электролита той же концентрации	Сдвиг максимума электрокапиллярной кривой по сравнению с точкой нулевого заряда в отсутствие специфической адсорбции *
0,01 N KCl	—0,04	—0,03
0,01 N KBr	—0,07	—0,07
0,01 N KJ	—0,12	—0,18
1 N KCl	—0,05	—0,08
1 N KBr	—0,08	—0,17

* Числа, приведенные в этом столбце, представляют собой средние из литературных данных, при вычислении которых мы использовали сводки О. А. Есина и В. Шихова [23] и Конвей [24].

Из уравнения (1) следует, понимая в этом случае под φ_1 потенциал нулевой точки в данном растворе,

$$\lg\frac{i_1}{1-(i_1/i_d)}-\lg\frac{i_2}{1-(i_2/i_d)}=\frac{\alpha F}{RT\ln 10}\left[-(\varphi_1-\varphi_2)+\frac{\alpha-n}{\alpha}((\psi_1)_1-(\psi_1)_2)\right].(5)$$

Применение уравнения (5) затруднено тем обстоятельством, что в максимумах электрокапиллярных кривых всех исследованных растворов i_1 приближенно равно i_d, т. е. практически достигнуто значение предельного тока диффузии, и величина $\frac{i_1}{i_d-i_1}$ не может быть непосредственно найдена из опытных данных. Однако в случае 0,01 N KJ эта трудность может быть до некоторой степени обойдена, так как предельное значение тока в этом случае реализуется только в узком интервале потенциалов вблизи точки нулевого заряда, которая лежит при $\varphi_1=-0{,}37$. Это позволяет, экстраполируя обе ветви кривой, грубо оценить значение $\frac{i_1}{1-(i_1/i_d)}$ в точке нулевого заряда *, которое можно принять приближенно равным 11 i_d. Для φ_2, как и выше, выберем величину —0,8; в этом случае, в 0,01N KJ, $\frac{i_2}{1-(i_2/i_d)}$ равно 1,4i_d. Подставляя эти значения в левую часть уравнения (5), находим для разности логарифмов значение 0,9. Между тем, если в правую часть подставить $\alpha=0{,}28$, $n=-2$, $\varphi_1=-0{,}37$, $\varphi_2=-0{,}8$, $(\psi_1)_2=-0{,}137$ и, согласно данным электрокапиллярных измерений, $(\psi_1)_1=-0{,}177$, то получается значение для разности логарифмов —3, 6. Иначе говоря, если бы ψ_1-потенциал специфической адсорбции анионов проявлял свое тормозящее действие в полной мере, то плотность тока в точке нулевого заряда 0,01N KJ была бы на четыре порядка меньше, чем это имеет место в действительности. Обратно, из опытных значений i_1 и i_2 можно найти то значение $(\psi_1)_1$, которое удовлетворяло бы

* При экстраполяции положительной ветви кривой приходится, кроме того, отбросить значения i_1, превышающие 0,8 i_d, искаженные появлением небольшого полярографического максимума.

уравнению (5) при заданных α, φ_1, φ_2 и $(\psi_1)_2$; такой расчет дает $(\psi_1)_1 = -0{,}067$, вместо величины $-0{,}177$, полученной из электрокапиллярных измерений. Причины, по которым тормозящее действие адсорбционного ψ_1-потенциала меньше того, какое можно было ожидать по величине смещения нулевой точки, были уже рассмотрены одним из нас [9]. Они заключаются в следующем. Электрокапиллярные измерения дают среднее значение ψ_1-потенциала. Для определения скорости реакции восстановления иона $S_2O_8^{--}$ в присутствии адсорбирующихся анионов значение имеет, однако, величина ψ_1-потенциала в точке, в которой находится центр этого аниона (точнее, активированного комплекса, соответствующего горбу на кривой потенциальной энергии при процессе разряда). Это «локальное» значение ψ_1 будет менее отрицательно вследствие взаимного отталкивания адсорбирующихся, например, галоидных анионов и реагирующего аниона $S_2O_8^{--}$. Вероятно также, что центр иона $S_2O_8^{--}$ находится дальше от поверхности электрода, чем центры сильно деформированных галоидных анионов, что тоже должно привести к снижению действия адсорбционного ψ_1-потенциала. Другой существенной причиной является специфическая адсорбция аниона $S_2O_8^{--}$, которую мы до сих пор не учитывали. Электрокапиллярные измерения с растворами, содержащими ионы $S_2O_8^{--}$, естественно, невыполнимы, однако на границе раствор / воздух в случае растворов пересульфатов наблюдается довольно заметный отрицательный заряд поверхности [25] и, следовательно, адсорбция аниона $S_2O_8^{--}$. Адсорбция этого аниона должна поэтому происходить и на границе с ртутью. Наличие специфической адсорбции аниона $S_2O_8^{--}$ должно ускорять реакцию электровосстановления этой частицы, причем, как это всегда имеет место при адсорбции анионов, влияние специфической адсорбции будет увеличиваться по мере уменьшения отрицательного или увеличения положительного заряда поверхности ртути. В результате фактическое отношение скоростей реакции, например, при нулевом и при отрицательном зарядах поверхности должно быть больше вычисленного без учета специфической адсорбции иона $S_2O_8^{--}$, как это и наблюдается на опыте.

Адсорбция анионов оказывает существенное влияние на форму поляризационной кривой в целом. На рис. 4 сопоставлены кривые зависимости величины:

$$\lg \frac{i}{1-(i/i_d)} - \lg \frac{i_{\text{мин}}}{1-(i_{\text{мин}}/i_d)} = \lg \frac{i}{i_d - i} - \lg \frac{i_{\text{мин}}}{i_d - i_{\text{мин}}},$$

от $-\varphi$, где $i_{\text{мин}}$ — наименьшее значение тока в $0{,}01N$ KCl при отрицательном заряде поверхности. Потенциалы φ отсчитаны здесь от нулевой точки ртути при отсутствии специфической адсорбции ($-0{,}2$ по н. в. э.). Кривая *1* построена по уравнению (1), принимая $\alpha = 0{,}28$ (от величин k и [1] форма и положение этой кривой, очевидно, не зависят); ψ_1 вычислялось, как в [21], полагая емкость плотной части двойного слоя равной 38 μF / см² при положительном заряде поверхности и 19 μF / см² при ее отрицательном заряде, концентрацию электролита равной $10^{-2}N$ и валентность ионов равной единице; кривая *2* получена при помощи такого же расчета, но принимая валентность аниона равной 2. Кривая *3* построена по опытным значениям, полученным с $0{,}01N$ KJ; пунктирная ее часть экстраполирована. На рисунке нанесены также опытные значения для других электролитов и указаны предполагаемые направления $\lg \frac{i}{i_d - i}$, $-\varphi$ кривых в этих растворах; при их определении предполагалось, что наклон этих кривых лежит между опытными значениями наклона в $0{,}01N$ KJ и $1N$ KBr и значениями, вычисленными по теории двойного слоя без учета специфической адсорбции анионов. Рассмотрение рис. 4 приводит нас к следующим выводам.

1. Положительный заряд поверхности и нулевая точка. пытные данные для $0{,}01N\ Na_2SO_4$ лежат довольно близко к теоретической кривой, вычисленной для одно-двухвалентного электролита. Опытые значения для KCl и тем более для KBr и KJ сильно смещены отрицательную сторону под влиянием специфической адсорбции анионов. Максимумы теоретических кривых в 0,01 N растворах лежат значительно положительнее точек нулевого заряда; однако под влиянием дсорбции анионов максимумы эти приближаются к нулевой точке.

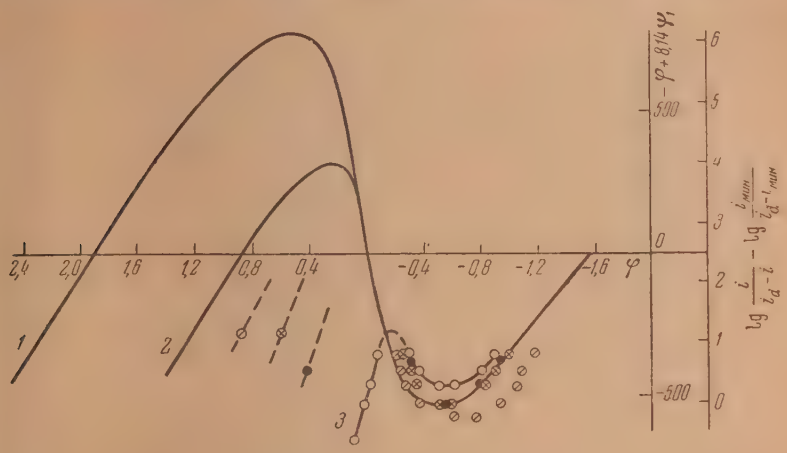


Рис. 4. Зависимость величины $\lg \frac{i}{i_d - i} - \lg \frac{i_{мин}}{i_d - i_{мин}}$ от φ: *1* — вычислено по уравнению (1) для одно-одновалентного электролита в 0,01N концентрации; *2* — вычислено по уравнению (1) для одно-двухвалентного электролита в 0,01N концентрации. ∅ — опытные значения в 0,01N Na_2SO_4; ⊗ — опытные значения в 0,01N KCl; ● — опытные значения в 0,01N KBr; ○ — опытные значения в 0,01 N KJ (кривая *3*)

В случае 0,01N KJ максимум лежит при $\varphi = -0{,}14$ или при $-0{,}34$ по . в. э., т. е. весьма близок к нулевой точке в этом растворе ($-0{,}37$). Согласно уравнению (1) положение максимума определяется выполнением условия

$$8{,}14 \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} = 1.$$

При отсутствии специфической адсорбции вблизи точки нулевого заряда значение $8{,}14 \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi}$ положительно и превышает единицу; следовательно,

$$\frac{\partial(-\varphi + 8{,}14\psi_1)}{\partial \varphi} > 0, \qquad (6)$$

то и приводит к падению тока с ростом отрицательного потенциала. Только при значительном положительном заряде величина $\frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi}$ настолько меньшается, что левая часть уравнения (6) проходит через нуль и дается отрицательной.

В случае специфической адсорбции анионов, при заметных положительных зарядах поверхности, как уже указывалось выше,

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} < 0,$$

вследствие чего левая часть уравнения (6) должна обращаться в нуль при относительно небольших положительных зарядах или даже нулевом заряде.

Для большего уточнения этих соотношений необходимо как углубление наших представлений о строении двойного слоя при наличии специфической адсорбции, так и экспериментальное определение хода $\lg \frac{i}{1-(i/i_d)}$, $-\varphi$ кривых при больших плотностях тока, что может быть выполнено, например, при помощи вращающегося амальгамированного электрода.

Как видно из кривых рис. 4, в целом влияние специфической адсорбции анионов приводит к тому, что аномалия хода зависимости силы тока от потенциала, связанная с существованием ψ_1-потенциала, сглаживается и в случае еще более сильной адсорбции аниона, чем в 0,01N KJ, могла бы совсем исчезнуть.

Изменение хода $\lg \frac{i}{1-(i/i_d)}$, $-\varphi$ кривых, вызванное адсорбцией анионов, имеет существенное значение для определения точки «начала спада» поляризационной кривой при увеличении катодной поляризации. Положение последней может быть фиксировано лишь условно и зависит от того, с какой точностью определяется отклонение i от i_d. Примем за начало спада поляризационной кривой потенциал, при котором отклонение это составляет 5%, т. е. $i/i_d = 0{,}95$. В этом случае $\frac{i}{1-(i/i_d)} = 19$. Таким образом начало спада соответствует потенциалу, при котором плотность тока, исправленная на концентрационную поляризацию, более чем на порядок превышает плотность предельного тока диффузии. С другой стороны, для того чтобы на поляризационной кривой можно было четко наблюдать минимум силы тока в области отрицательных зарядов, плотность тока, соответствующая этому минимуму, должна быть заметно меньше плотности предельного тока диффузии, а исправленная на концентрационную поляризацию плотность тока должна по порядку, по крайней мере, не превышать последнюю или также быть меньше ее. Таким образом спад поляризационной кривой должен наблюдаться при потенциалах, при которых величина $\frac{i}{1-(i/i_d)}$, убывая с ростом $-\varphi$, проходит через значения, на один-два порядка превышающие значение минимальной плотности тока; при более глубоких минимумах, которые наблюдаются на экспериментальных кривых в более разбавленных растворах, превышение это может иметь большую величину, например составлять три или четыре порядка. В остальном точное положение начала спада зависит еще от величины предельного тока диффузии, а следовательно, от условий размешивания или капания электрода. Как это видно из рис. 4, если бы $\lg \frac{i}{1-(i/i_d)}$, $-\varphi$ кривые в целом имели такую форму, как кривая *1*, то соблюдение указанных условий было бы возможно в относительно широком интервале потенциалов. Сокращение протяженности нисходящей ветви кривой, вызванное адсорбцией анионов, приводит, однако, и к сокращению интервала потенциалов, в котором может наблюдаться начало спада, и, следовательно, к сближению потенциала начала спада с потенциалом нулевой точки, благодаря чему по положению начала спада можно приближенно судить о положении нулевой точки металла.

Отрицательный заряд поверхности. Различие в поведении анионов сохраняется и при отрицательном заряде поверхности, как видно из рис. 2 и 4. В этом отношении исследование кинетики восстановления анионов оказывается гораздо более чувствительным методом,

эм, например, измерения пограничного натяжения, не позволяющие, ак известно, по крайней мере, в обычных условиях обнаружить эти азличия при заметном отрицательном заряде поверхности. Однако посредовательность влияния анионов оказывается в этом случае обращенной о сравнению с той, которая наблюдается в области положительных арядов: сила тока растет в ряду $SO_4^{--} < Cl^-$, $Br^- < J^-$. Различие межу поведением ионов SO_4^{--} и одновалентных анионов при электровосгановлении анионов было впервые обнаружено в случае восстановления O_3^- в присутствии La^{+++} [26]; ускоряющее действие ионов La^{+++} на гу реакцию в значительной мере парализуется ионами SO_4^{--}. С нашей очки зрения, различие это может быть объяснено следующим образом. двойной слой, образующийся при отрицательном заряде поверхности в азбавленных растворах одно-одновалентных электролитов типа KCl, по воему строению, повидимому, более всего соответствует той упрощенной артине, которая лежит в основе принятой теории диффузного слоя, а менно: в этом случае ошибка, которую мы делаем, пренебрегая изменеиями потенциала вдоль поверхности электрода, относительно наименьая, хотя, вероятно, также должна быть учтена в следующем приблигении.

Присутствие поливалентных ионов нарушает равномерность распредеения потенциала. В частности, двухвалентные анионы SO_4^{--} могут эффекивно экранировать поле катионов, образующих внешнюю обкладку войного слоя, что приводит к увеличению отталкивания ионов $S_2O_8^{--}$ трицательными зарядами поверхности. Бóльшие трудности представляет бъяснение различия между величиной тока при отрицательном заряде оверхности в присутствии KCl и KJ. Различия в строении двойного лоя в этом случае не обнаруживаются, например, электрокапиллярными змерениями. Однако в растворах, содержащих поверхностно-активные рганические катионы, как $N(C_3H_7)_4^+$, или поливалентные катионы, как Th^{4+}, влияние аниона на пограничное натяжение сохраняется и при отицательном заряде поверхности металла [27, 28]. Эффект этот нельзя бъяснить иначе как некоторой дополнительной (по сравнению с опреляемой только величиной потенциала), хотя бы небольшой адсорбцией нионов. Из-за отталкивания анионов отрицательно заряженной поверхостью металла они должны расположиться на большем расстоянии от раницы раздела, чем катионы, как это схематически изображено на рис. 1 *б*. Можно предположить, что в небольшом масштабе явление это сораняется и в растворах KJ. Очевидно, что при постоянном полном скачке отенциала дополнительная адсорбция анионов должна приводить к увеичению адсорбции катионов в первом слое и, следовательно, к сдвигу ψ_1-потенциала в положительную сторону по сравнению с тем случаем, огда адсорбции анионов нет (рис. 5, *а*). С этим находится в согласии от факт, что на границе воздух / раствор при одинаковой концентраии адсорбция иодидов замещенного аммония вызывает более высокий оложительный скачок потенциала, чем адсорбция хлоридов [29]. Повыение ψ_1 потенциала должно, согласно уравнению (1), вызвать увеичение плотности тока *. Для ртутного электрода эффекты эти олиственно невелики. Так, для объяснения наблюдаемого в случае рицательных зарядов поверхности при переходе от 0,01 *N* KCl к 0,01 *N* KJ овышения плотности тока достаточно принять, что абсолютное значение ψ_1-потенциала изменяется на 0,008. Так как плотность заряда ε связана с ψ_1-потенциалом соотношением

* В случае больших поверхностно-активных катионов, как $NBut_4^+$, вызванное рисутствием поверхностно-активного аниона увеличение адсорбции катиона, повидиому, может быть настолько велико, что приводит к закрытию поверхности и сниению плотности тока [11].

$$\varepsilon = K(\varphi - \psi_1),$$

где K — емкость гельмгольцевского слоя, а φ отсчитывается от потен циала нулевого заряда, то при φ, равном, например, — 0,6, такому из менению ψ_1 соответствует изменение ε всего на 1,7 % или, как легк убедиться простым расчетом, изменение снижения пограничного натяжени порядка 0,6 дин / см. Судя по некоторым предварительным данным [4 различие в поведении анионов на отрицательно заряженных поверхностя при восстановлении $S_2O_8^{--}$ проявляется сильнее в случае твердого, на пример, кадмиевого электрода.

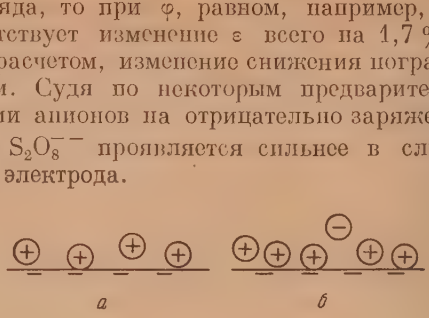


Рис. 5. Схема действия анионов на строение двойного слоя при отрицательном заряде поверхности

ВЫВОДЫ

В настоящей работе показано, что реакция электровосстановлени иона $S_2O_8^{--}$ на ртутном электроде тормозится адсорбирующимися ани нами; скорость этой реакции при положительном заряде поверхности зависимости от природы индифферентного электролита падает в послед вательности $Na_2SO_4 > KCl > KBr > KJ$. Потенциал, при котором соо ветствующая этой реакции сила тока достигает 0,8 от предельного то диффузии смещается при переходе от 0,01 N Na_2SO_4 к 0,01 N KJ на 0,95 в отрицательную сторону. Несмотря на большую величину эффекта то можения, он все же меньше, чем этого можно было бы ожидать на осн вании опытных данных по торможению той же реакции отрицательны зарядами поверхности. При отрицательном заряде поверхности така наблюдается некоторая, значительно слабее выраженная зависимос скорости электровосстановления от природы анионов, располагающихс в этом случае в обратной последовательности: $Na_2SO_4 < KCl$, $KBr < K$ Рассмотрены уточнения, которые необходимо внести в картину строени двойного слоя для объяснения наблюденных явлений. Показано, ч действие адсорбирующихся анионов приводит к сближению потенциал начала спада поляризационной кривой с точкой нулевого заряда.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
11. VI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517, 1949.
2. H. Laitinen, E. Onstott, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 4565, 195
3. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907, 1951; Г. М. Флорианович, Электровосстановление анионов на ртутном катод Диссертация, МГУ им. М. В. Ломоносова, 1951.
4. Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин, ДАН, 8 581, 1951.
5. А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697, 1953.
6. Н. В. Николаева, В. Н. Преснякова, ДАН, 87, 61, 1952.
7. S. Wawzonek, W. Runner, Journ. Electrochem. Soc., 99, 457, 1952.
8. В. Г. Левич, ДАН, 67, 309, 1949.
9. А. Н. Фрумкин, Вестник Моск. ун-та, № 9, 37, 1952.
10. Б. Н. Кабанов, З. А. Иофа, Е. М. Кучинский, Ф. Чистяко Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
11. А. П. Мартиросян, Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 27, 851, 19

. Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, 25, 1355, 1951.
. И. А. Багоцкая, Журн. физ. химии, 26, 659, 1952.
. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, 27, 1663, 1953.
. В. Н. Модестова, Журн. физ. химии, 25, 1138, 1951; В. Л. Хейфец, Труды 3-й конференции по электрохимии, 1950 г. Изд-во АН СССР, 1953.
. J. Randles, K. Somerton, Trans. Farad. Soc., 48, 937, 951, 1952.
. Я. М. Колотыркин, А. Н. Фрумкин, ДАН, 33, 446, 1941.
. Т. А. Крюкова, Б. Н. Кабанов, Журн. общ. химии, 15, 294, 1945.
. З. А. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйман, Журн. физ. химии, 13, 934, 1939; З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Acta phys. .chim. URSS, 10, 473, 1939.
. D. Grahame, Journ. Electrochem. Soc., 98, 343, 1951.
. В. С. Багоцкий ДАН, 58, 1387, 1947.
2. D. Grahame, E. Coffin, J. Cummings, M. Poth, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 1207, 1952.
3. О. А. Есин, В. Шихов, Журн. физ. химии, 17, 236, 1943.
4. В. Conway, Electrochemical Data, 1952.
5. А. Н. Фрумкин, Сборник работ Физико-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 2, 106, 1924.
6. M. Tokuoka, J. Ruzicka, Coll., 6, 339, 1934; Я. П. Гохштейн, Журн. общ. химии, 10, 1057, 1940; Журн. прикл. химии, 10, 521, 1937.
7. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, стр. 167, 1919, Одесса.
8. Л. М. Штифман, ДАН, 63, 709, 1948.
9. А. Фрумкин, С. Райхштейн, Р. Кульварская, Сборник работ Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, посвященный А. Н. Баху, Москва, 1927, стр. 59.
0. N. Konopick, Monatshefte f. Chemie, 93, 255, 1952.

ЗАМЕДЛЯЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ НА СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ И ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербух, Е. П. Татиевская и В. К. Антонов

Предыдущими работами нашей лаборатории [1, 2] было показано, чт при восстановлении окислов меди и марганца газообразные продукт реакции, адсорбируясь на реакционной поверхности, сильно замедляю скорость процесса. Скорости восстановления были сопоставлены с дав ными по адсорбции газов и получены количественные характеристик тормозящего влияния газообразных продуктов реакции.

Большое замедляющее влияние оказывают газообразные продукты реакции и пр восстановлении окислов железа газообразными восстановителями. Это явление был подробно исследовано нами в температурной области 400—900° С и при давления ниже 0,2 мм рт. ст. [3, 4]. Показано, что замедляющее влияние продуктов реакции н скорость восстановления окислов железа водородом и окисью углерода связано с а сорбцией газов на реакционных поверхностях исследуемых окислов и может бы учтено количественно, исходя из распределения реакционных поверхностей межд адсорбированными молекулами обоих газов, вызывающих прямую и обратную реакци В. А. Ройтер с сотрудниками [5] указывают, что при 415° С достаточно присутстви в водороде 1—2% паров воды, чтобы восстановление Fe_2O_3 практически прекратилос

Цель настоящего исследования заключается в получении количес венных характеристик тормозящего влияния газообразных продукто реакции при восстановлении окислов железа Fe_2O_3, Fe_3O_4 и FeO водор дом и окисью углерода в области средних давлений 100—250 мм рт. ст для которой были изучены кинетические закономерности с чистыми во становителями [6]. Кроме того, представляет интерес сопоставлени кинетических данных с измеренными величинами адсорбции газов-во становителей и газообразных продуктов реакции на поверхностях окисло железа.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве исходных материалов применялись искусственно полученные окисл в виде тонко растертых порошков. Методика приготовления Fe_2O_3 и Fe_3O_4 описан в предыдущей работе нашей лаборатории [6]. Закись железа FeO была получена во становлением Fe_2O_3 при 800° смесью окиси углерода с углекислотой (примерно 50 CO и 50% CO_2).

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты по изучению замедляющего влияния газообразных продуктов реакции н скорость восстановления окислов железа водородом и окисью углерода проводили в вакуумной аппаратуре с циркуляцией газа в замкнутом пространстве и вымораж ванием водяного пара или углекислоты в ловушке, погруженной в жидкий азо По уменьшению парциального давления водорода или окиси углерода за определенны промежуток времени определялись скорости реакции.

Методика проведения кинетических опытов и методика снятия изотерм и изоба адсорбции CO, CO_2, H_2 и H_2O на поверхностях исследованных окислов описаны в пре них наших работах [1] и [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования замедляющего влияния углекислоты на скорость во становления окислов железа окисью углерода проводились в температур ной области 700—900° С и при постоянном начальном давлении окис углерода, равном 250 мм рт. ст. Восстановление окисью углерода пр

более низких температурах не проводилось, вследствие большого влияния реакции разложения окиси углерода, протекающей параллельно с основной реакцией.

На рис. 1 приведены для примера кинетические кривые восстановления Fe_3O_4 смесями $CO + CO_2$ при 700° С. На оси абсцисс отложен процент восстановления, а на оси ординат — скорость реакции, выраженная в граммах кислорода, отнятого от окисла за 1 мин. Как видно из рисунка, скорость реакции сильно замедляется углекислотой и тем больше, чем больше углекислоты в первоначальной смеси газов.

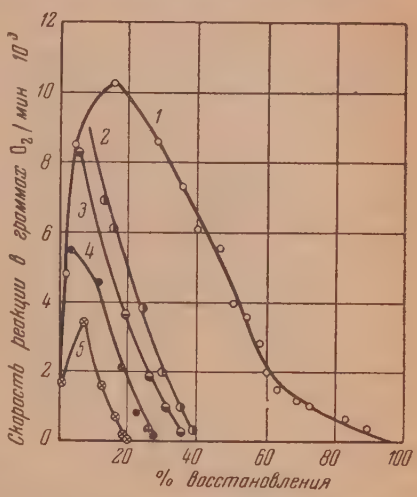


Рис. 1. Восстановление Fe_3O_4 окисью углерода и смесями $CO + CO_2$ при 700° и начальном давлении CO, равном 250 мм рт. ст. *1* — 0%; *2* — 5%; *3* — 10%; *4* — 20%; *5* — 30% CO_2

Восстановления Fe_3O_4 окисью углерода протекает по обратимой реакции по уравнению:

$$Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows 3FeO + CO_2.$$

Согласно диаграмме равновесия при восстановлении Fe_3O_4 при 700° равновесие наступает при содержании в газовой смеси 67% CO_2. Таким образом в наших опытах восстановление смесями $CO + CO_2$ вначале протекало в условиях, далеких от равновесия, и резкое снижение скорости реакции можно объяснить только замедляющим влиянием CO_2.

Результаты кинетических опытов позволяют найти количественную характеристику замедляющего влияния углекислоты на скорость восстановления Fe_3O_4 окисью углерода, которая представлена в виде кривой *I* на рис. 2, где на оси абсцисс отложено содержание CO_2 в процентах, а по оси ординат — скорость реакции для одинакового давления окиси углерода и при постоянном содержании кислорода в твердой фазе (20% восстановления).

Как нами было показано в предыдущих работах [1 и 2], торможение реакции газообразными продуктами связано с адсорбцией газов, и зависимость скорости восстановления от парциальных давлений окиси углерода и углекислоты в газовой фазе для необратимых реакций выражалась уравнением:

$$v = \frac{k p_{CO}^m}{p_{CO_2}^n}, \qquad (1)$$

где p_{CO} и p_{CO_2} — парциальные давления окиси углерода и углекислоты; k, m и n — константы.

Однако в случае обратимой реакции восстановления Fe_3O_4 окисью углерода скорость реакции зависит еще от приближения к равновесному составу газовой смеси при данной температуре и выражается следующим уравнением:

$$v = \frac{k(p_{CO} - P_{CO})}{p_{CO_2}^n}, \qquad (2)$$

где P_{CO} — равновесное давление окиси углерода.

Аналогичная картина получена и для FeO в области температур, когда скорость разложения окиси углерода мала и не мешает исследованию основной реакции. С увеличением содержания углекислоты в газовой

фазе скорость восстановления FeO падает. Кривая *II* рис. 2 количественно характеризует уменьшение скорости восстановления FeO при 900° в зависимости от процентного содержания углекислоты в газовой фазе при одинаковом содержании кислорода в твердой фазе (15% восстановления).

Восстановление FeO окисью углерода протекает также по обратимой реакции:

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2.$$

Согласно диаграмме равновесия, при восстановлении FeO окисью углерода при 900° равновесие наступает при содержании 30% CO_2 в газовой фазе. По нашим опытным данным восстановление практически прекращается примерно при таком же содержании CO_2 в газовой фазе. Скорость реакции выражается, как и в случае Fe_3O_4, уравнением (2).

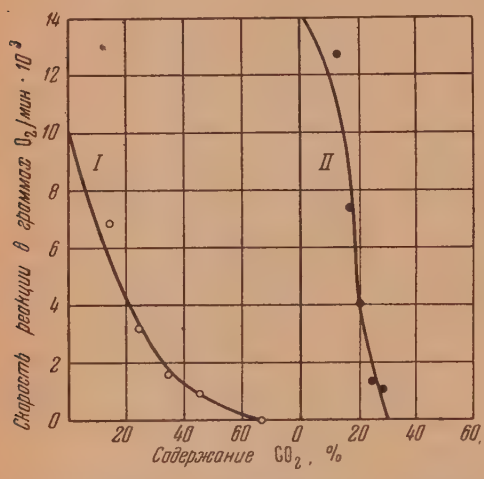


Рис. 2. Влияние углекислоты на скорость восстановления Fe_3O_4 и FeO окисью углерода при определенном проценте восстановления твердой фазы. *I* — Fe_3O_4 при 700° и 20% восстановления, *II* — FeO при 900° и 15% восстановления

На рис. 2 показано, что рассчитанные по вышеприведенному уравнению точки скоростей восстановления Fe_3O_4 и FeO хорошо укладываются на кривые, построенные по экспериментальным точкам. По нашим опытным данным, для Fe_3O_4 $n = 1{,}084$ и $k = 2{,}726 \cdot 10^{-3}$ и для FeO $n = 1{,}062$ и $k = 1{,}223 \cdot 10^{-2}$.

Кинетические опыты по восстановлению Fe_2O_3 смесью $CO + CO_2$ при различном содержании CO_2 в газовой фазе показали, что до 11% восстановления и при температуре выше 700° имеет место незначительное замедляющее влияние углекислоты. После же 11% наблюдается аналогичная картина, как и при восстановлении Fe_3O_4 смесью $CO + CO_2$, так как после 11% восстановления в твердой фазе имеется преобладающее количество Fe_3O_4. Скорость восстановления такого образца после 11% восстановления подчиняется уравнению (2), но рассчитанные константы имеют несколько иное значение. Так, для кривой, выражающей количественную зависимость скорости реакции от содержания CO_2 в газовой фазе при 700° и 20% восстановления, $n = 1{,}297$ и $k = 3{,}039 \cdot 10^{-2}$. Некоторое отличие в замедляющем влиянии и значении констант для разных образцов Fe_3O_4 объясняется разным характером поверхностей и, следовательно, изменением соотношения величин адсорбции CO и CO_2.

На рис. 3 показано отношение скоростей восстановления Fe_3O_4 чистой окисью углерода и смесью 80% CO + 20% CO_2 в зависимости от температуры при постоянном содержании кислорода в твердой фазе (15% восстановления). Как видно из рисунка, замедляющее влияние CO_2 уменьшается с повышением температуры.

Экспериментальный материал настоящего исследования согласуется с результатами прежней работы, выполненной при низких давлениях, по замедляющему влиянию углекислоты на скорость восстановления Fe_2O_3 и Fe_3O_4 окисью углерода для начальных скоростей восстановления [4]. В начальной стадии восстановления замедляющее влияние угл

кислоты на скорость восстановления магнетита очень велико при 500° и незначительно при 900°; для гематита же углекислота почти не влияет при указанных температурах на скорость восстановления Fe_2O_3 до Fe_3O_4.

Исследование замедляющего влияния водяного пара при восстановлении окислов железа водородом проводилось при одной выбранной температуре и при одинаковом парциальном давлении водяного пара, равном упругости насыщенного пара при комнатной температуре. Различные процентные содержания водяного пара в смеси газов $H_2 + H_2O$ достигались разбавлением водородом.

Были проведены опыты по восстановлению Fe_2O_3, Fe_3O_4 и FeO сухим водородом и влажным в температурной области 400—900° и при разных начальных давлениях водорода 150—300 мм рт. ст. Во всех случаях кинетические кривые указывают на сильное замедляющее влияние водяного пара, особенно при низких температурах. Так, при содержании 7% H_2O в газовой фазе замедляющее влияние водяного пара при восстановлении Fe_2O_3 водородом при 500° в два раза больше, чем при 600°, а при 9% H_2O в газовой фазе при 500° в четыре раза больше, чем при 600°.

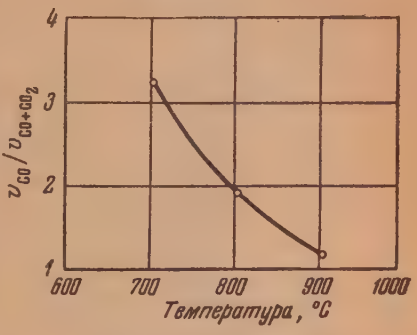


Рис. 3. Изменение замедляющего влияния углекислоты на скорость восстановления Fe_3O_4 окисью углерода с температурой

Восстановление Fe_3O_4 и FeO водородом протекает по обратимым реакциям:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftarrows 3Fe + 4H_2O,$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \rightleftarrows 3FeO + H_2O,$$

$$FeO + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2O.$$

Согласно диаграмме равновесия, при восстановлении Fe_3O_4 водородом равновесие наступает при содержании в газовой фазе 17% H_2O при 500° и 53% при 700°. Полученные нами данные показывают, что реакция практически прекращается, не доходя до равновесия. Так, при восстановлении Fe_3O_4 влажным водородом при 500° реакция становится крайне медленной, когда содержание H_2O доходит до 9,5% вместо 17% по диаграмме равновесия.

На рис. 4 дано отношение скоростей восстановления Fe_3O_4 при разных температурах сухим и влажным водородом для одинакового парциального давления водорода и одинакового состава твердой фазы (10% восстановления) в зависимости от содержания H_2O в газовой фазе. Как видно из рисунка, с повышением температуры замедляющее влияние водяного пара уменьшается. При содержании 7% H_2O в газовой фазе оно при 500° в шесть раз больше, чем при 600°, и в семь раз больше, чем при 700°.

Для FeO получена аналогичная картина. Согласно диаграмме равновесия, при восстановлении FeO водородом равновесие наступает при содержании в газовой фазе 30% H_2O при 700°. Полученные же нами данные показывают, что реакция становится крайне медленной задолго до наступления равновесия. Так, при восстановлении FeO влажным водородом при 700° реакция практически остановилась тогда, когда содержание H_2O возросло до 15,8% вместо 30% по диаграмме равновесия.

Для сравнения замедляющего влияния водяного пара на рис. 5 дано отношение скоростей реакции при восстановлении Fe_2O_3, Fe_3O_4 и FeO сухим водородом и в смеси его с водяным паром при 500° и определенном

проценте восстановления (5%). Как видно из рисунка, замедляющее влияние водяного пара при 7% содержании последнего в газе при восстановлении FeO больше, чем Fe_3O_4, примерно в два раза и больше, чем Fe_2O_3, примерно в пять раз. Указанные соотношения возрастают с увеличением

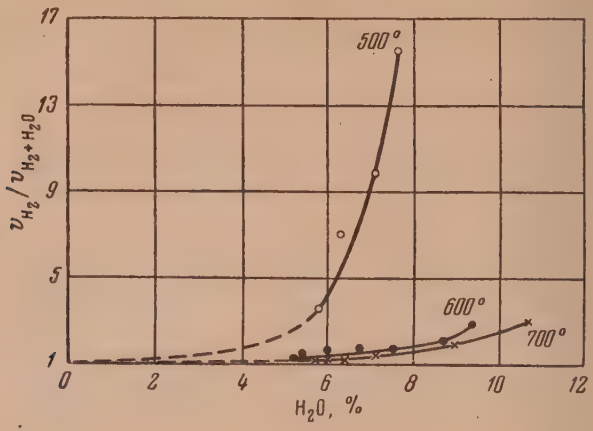


Рис. 4. Отношение скоростей реакции $\frac{v_{H_2}}{v_{H_2+{}_2HO}}$ для Fe_3O_4 в зависимости от содержания H_2O в процентах для разных температур

содержания H_2O в газе. Для всех трех окислов железа наблюдается уменьшение замедляющего влияния водяного пара с повышением температуры.

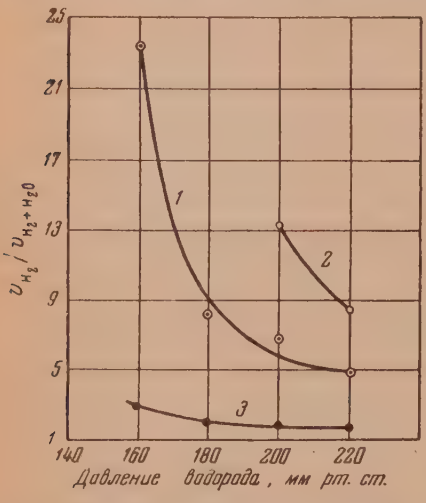


Рис. 5. Замедляющее влияние водяного пара на скорость восстановления окислов железа водородом при 500° (5% восстановления). *1* — Fe_3O_4; *2* — FeO; *3* — Fe_2O_3

В полном согласии с изложенным экспериментальным материалом находятся данные по адсорбции. Сняты изотермы и изобары адсорбции газов-восстановителей (H_2 и CO) и газообразных продуктов реакции (H_2O и CO_2) на поверхностях окислов железа.

Изотермы адсорбции CO, CO_2 и H_2 на поверхностях Fe_2O_3, Fe_3O_4 и FeO при 150° приведены на рис. 6. Для высших окислов железа наблюдается бо́льшая адсорбция водорода, чем окиси углерода. Обратная зависимость наблюдается для закиси железа.

На рис. 7 приведены изобары адсорбции CO, CO_2 и H_2 на высших окислах железа в температурном интервале 20—150° при равновесном давлении газа — 90 мм. рт. ст. Адсорбция H_2 и CO на Fe_2O_3 и Fe_3O_4 с повышением температуры повышается. Адсорбция же углекислого газа на Fe_3O_4 в исследованной области температур очень медленно, а на Fe_2O_3 сравнительно быстро падает с повышением температуры. Адсорбция окиси углерода и водорода на закиси железа с температурой постепенно возрастает, в то время как адсорбция углекислого газа с температурой медленно падает.

Адсорбция водяного пара на окислах железа изучалась в области давлений, не превышающих упругости насыщенного водяного пара при комнатной температуре. Для примера на рис. 8 приведены изотермы адсорбции H_2O на Fe_3O_4 при 20, 50, 75, 100 и 150° С. Величина адсорбции водяного пара на окислах железа с повышением температуры падает.

Как уже указывалось выше, измерение величины адсорбции проводилось при температурах ниже температуры начала восстановления, так как нельзя экстраполировать данные по адсорбции на более высокие температуры, то результаты измерения адсорбции позволяют только

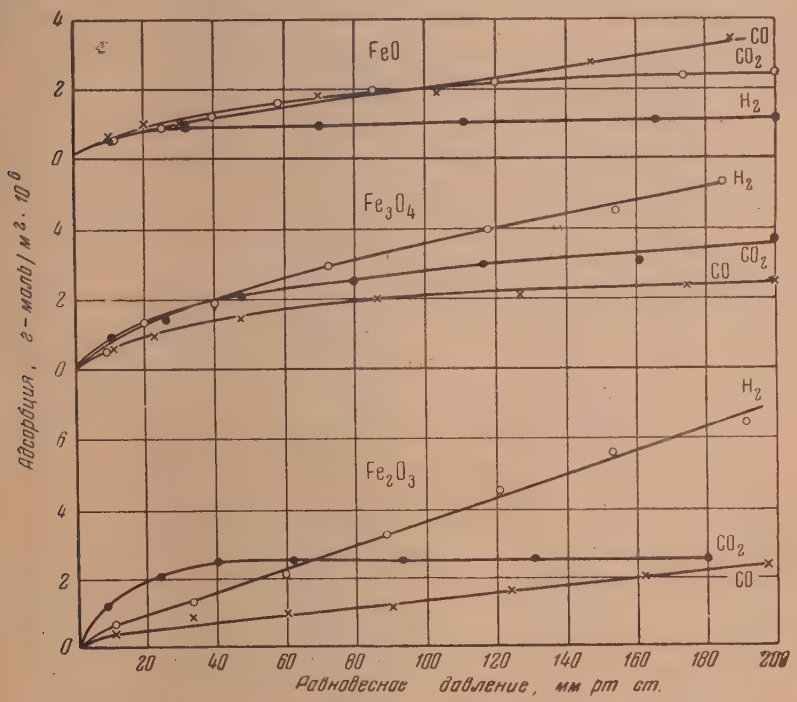


Рис. 6. Изотермы адсорбции CO, CO_2 и H_2 на поверхностях окислов железа при 150°

качественной стороны объяснить наблюдающееся различие в замедляющем влиянии газообразных продуктов на скорость восстановления разных окислов металлов.

Так, адсорбция CO_2 на Fe_2O_3 с повышением температуры резко падает. Поэтому при температурах восстановления можно ожидать незначительную адсорбцию CO_2 на этом окисле, и соответственно должно почти отсутствовать замедляющее влияние CO_2. Действительно, замедляющее влияние CO_2 при восстановлении Fe_2O_3 очень мало.

Согласно приведенным изобарам адсорбции для Fe_3O_4 и FeO в исследованной области температур адсорбция CO медленно растет с повышением температуры, а величина адсорбции CO_2 очень медленно убывает. Таким образом, можно ожидать, что и при температурах восстановления величина адсорбции CO_2 на Fe_3O_4 и FeO остается еще значительной величиной, и потому наблюдается замедляющее влияние CO_2 на скорость восстановления Fe_3O_4 и FeO окисью углерода.

При оценке замедляющего влияния газообразных продуктов реакции необходимо учитывать соотношение величин адсорбции исходных и получающихся газов. Так, замедляющее влияние водяного пара для FeO

больше, чем для Fe_3O_4, и для последнего окисла в свою очередь больше чем для Fe_2O_3 (рис. 5). Данные по адсорбции для H_2 при 200 мм рт. ст. и H_2O 10 мм рт. ст. (водород с 5% водяного пара) при 150° С дают следующее отношение величин адсорбции H_2O/H_2: для FeO — 1,5, для Fe_2O_4 — 0,5 и для Fe_2O_3 — 0,3. В такой же последовательности наблюдается и то

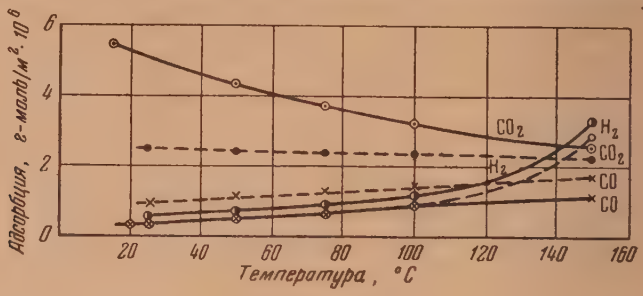


Рис. 7. Изобары адсорбции H_2,CO и CO_2 на Fe_2O_3 и Fe_3O_4 при равновесном давлении 90 мм рт. ст. Сплошные линии — Fe_2O_3; пунктир — Fe_3O_4

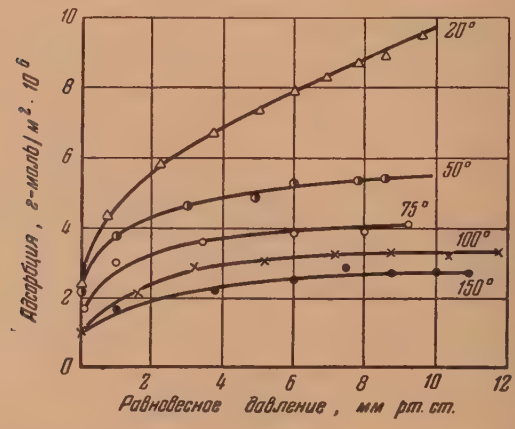


Рис. 8. Изотермы адсорбции H_2O на Fe_3O_4 при различных температурах

мозящее влияние водяного пара. Адсорбция H_2O и CO_2 на окислах желе с повышением температуры уменьшается и этим можно объяснить пон жение тормозящего влияния газообразных продуктов на скорость восст новления указанных окислов.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование влияния газообразных продуктов реакци на скорость восстановления окислов железа окисью углерода и водород в области давления 100—250 мм рт. ст. и измерена адсорбция исходных получающихся при восстановлении газов на поверхностях указанны окислов.

2. Замедляющее влияние газообразного продукта реакции CO_2 п восстановлении Fe_3O_4 и FeO окисью углерода может быть учтено кол чественно при вычислении скоростей реакции по уравнению:

$$v = \frac{k(p_{CO} - P_{CO})}{p^n_{CO_2}},$$

в котором учитывается приближение к равновесию.

3. При восстановлении Fe_3O_4 окисью углерода и водородом при температурах выше 700° практически не наблюдается замедляющее влияние продуктов реакции в начальной стадии, но после восстановления до 11%, когда образуется большое количество Fe_3O_4, замедляющее влияние углекислоты и водяного пара велико.

4. Экспериментальный материал по замедляющему влиянию газообразных продуктов реакции на скорость восстановления исследованных окислов железа находится в согласии с данными по адсорбции газов-восстановителей и продуктов реакции на поверхностях указанных окислов.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт химии и металлургии
Свердловск

Поступила
15.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербух, Е. П. Татиевская и В. К. Антонов, Журн. физ. химии, 26, 31, 1952.
2. Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербух, Е. П. Татиевская и В. К. Антонов, Журн. физ. химии, 26, 834, 1952.
3. Е. П. Татиевская и Г. И. Чуфаров, Журн. физ. химии, 10, 747, 1937.
4. Е. П. Татиевская и Г. И. Чуфаров, Журн. физ. химии, 13, 495, 1939.
5. В. А. Ройтер, В. И. Кармазин, В. А. Юза и А. Н. Кузнецов, Журн. физ. химии, 27, 125, 1953.
6. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, и В. К. Антонов, Журн. физ. химии, 24, 385, 1950.
7. Е. П. Татиевская и Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1005, 1946.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА С ВИНИЛОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Х. С. Багдасарьян и Р. И. Милютинская

Одним из нас (*Х. Б.*) было установлено, что в присутствии четыреххлористого углерода скорость фотополимеризации многих виниловых соединений увеличивается в десятки и сотни раз. При этом происходит образование полимеров с малой длиной цепи в соответствии с обычными закономерностями. Краткое сообщение об этом явлении появилось в печати [1].

Некоторые виниловые соединения в этих условиях вместо образования полимеров присоединяют четыреххлористый углерод*. Особенно быстро эта реакция протекает с винилбутиловым эфиром.

ВЛИЯНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА НА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА И ДРУГИХ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Под действием света стирол полимеризуется значительно медленнее, чем метилметакрилат, метилакрилат или винилацетат. Методом, применявшимся в предыдущих работах по фотополимеризации [3—5], нами было установлено, что такое поведение стирола вызвано не только малой величиной отношения $\frac{k_{\text{рост}}}{k_0^{1/2}}$, равной 0,013 при 50° С (в единицах моль/л/сек.), но и малой величиной эффективности β фотохимического инициирования. Последняя величина для стирола в области спектра 303—313 mμ составляет 0,001, а для света 366 mμ β 0,008. Укажем для сравнения, что для метилметакрилата и метилакрилата β близка к 0,1.

При добавлении к стиролу 0,1 мол.% четыреххлористого углерода скорость фотополимеризации увеличивается почти в четыре раза. При молярной доле четыреххлористого углерода 0,2 скорость реакции достигает максимума (рис. 1) и становится меньше при более высоком содержании четыреххлористого углерода в реакционной смеси.

Для понимания механизма действия четыреххлористого углерода существенное значение имеют следующие факты, установленные специальными опытами.

1. В присутствии четыреххлористого углерода сохраняется пропорциональность скорости реакции квадратному корню из интенсивности света.

2. Средняя длина полимерных молекул, образованных в присутствии четыреххлористого углерода, связана со скоростью полимеризации обычным образом [4]. На рис. 2 представлена зависимость средней длины молекулярных цепей P от величины $\frac{M^2 w}{V}$, где M — концентрация мономера (моль/л), w — объем реакционного сосуда (литры), V — скорость полимеризации (моль/сек.). Величина P находилась из вискози-

* Эта реакция была нами открыта в 1947 г. независимо от Караша [2], предварительное сообщение которого нам в то время не было известно. Сообщение об этой реакции было сделано на коллоквиуме в Институте им. Л. Я. Карпова в январе 1948 г.

трических определений, с учетом теоретической функции распределения [6].

3. Температурный коэффициент фотополимеризации в присутствии четыреххлористого углерода такой же, как и для чистого стирола.

4. Действие четыреххлористого углерода значительно сильнее проявляется в области 303—313 mμ, чем в области 366 mμ (табл. 1).

Как видно из табл. 1, хлороформ также вызывает увеличение скорости полимеризации, но в значительно меньшей степени, чем четыреххлористый углерод.

В присутствии четыреххлористого углерода увеличивается скорость фотополимеризации и многих других виниловых соединений. Значительное увеличение скорости было обнаружено в случае α-метилстирола, этилацетата, аллилового спирта, изопрена, хлоропрена. Фотополимеризация метилметакрилата и хлористого аллила не увеличивается в присутствии четыреххлористого углерода, а фотополимеризация метилакрилата увеличивается лишь в очень незначительной степени.

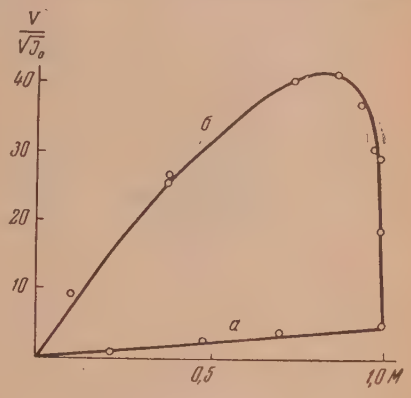


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации v, отнесенной к квадратному корню из интенсивности падающего света I_0 (в произвольных единицах), от молярной доли M стирола; кривая a — в этилацетате и кривая b — в четыреххлористом углероде

Интересно, что добавка хлористого аллила в количестве 10 мол.% к стиролу увеличивает скорость фотополимеризации последнего в 1,5 раза. Повидимому, хлористый аллил способен оказывать ускоряющее действие, но в гораздо более слабой степени, чем четыреххлористый углерод.

Ускоряющее действие четыреххлористого углерода может быть связано только с увеличением выхода первичных радикалов, начинающих полимеризационные цепи. Механизм роста и обрыва цепей в присутствии четыреххлористого углерода не изменяется. Это следует из того, что температурный коэффициент и характер зависимости от интенсивности

Таблица 1

Реакционная система	Скорость полимеризации в относительных единицах	
	366 mμ	303—313 mμ
Стирол	0,22	0,26
Стирол (0,85) + этилацетат (0,15)	0,19*	0,22*
Стирол (0,85) + CCl_4 (0,15)	0,72	3,35
Стирол (0,85) + $CHCl_3$ (0,15)	—	0,39

* Линейная интерполяция.

света сохраняются такими же, как и при фотополимеризации чистого стирола.

Возможны два механизма действия четыреххлористого углерода.

1. Сенсибилизационный механизм, при котором квант света поглощается молекулой четыреххлористого углерода и вызывает ее распад на

радикалы. Последние инициируют полимеризацию:

$$CCl_4 + h\nu \rightarrow \dot{C}Cl_3 + \dot{C}l;$$

$$\dot{C}l + CH_2{=}CH \rightarrow Cl{-}CH_2{-}\dot{C}H;$$

$$\dot{C}Cl_3 + CH_2{=}CH \rightarrow CCl_3{-}CH_2{-}\dot{C}H.$$

2. Механизм, предполагающий эффективно протекающее взаимодействие возбужденной молекулы стирола с молекулой CCl_4, приводящ к образованию радикалов:

$$H_2C{=}CH + h\nu \rightarrow H_2C{=}CH^*;$$

$$H_2C{=}CH^* + CCl_4 \rightarrow Cl{-}CH_2{-}\dot{C}H + C\dot{C}l_3.$$

Радикал $\dot{C}Cl_3$ реагирует с молекулой стирола по реакции (3). В чисто стироле, благодаря процессам дезактивации, лишь малая часть возбужде ных светом молекул образует радикалы, на что указывает малая эффе тивность фотоинициирования стирола.

Чтобы выяснить, какой из этих механизмов вызывает повышение ск рости полимеризации в присутствии четыреххлористого углерода, рассмо рим подробнее зависимость скорости полимеризации от концентраци четыреххлористого углерода. Эта зависимость определяется двумя фа торами: неспецифическим разбавлением мономера и специфическим де ствием четыреххлористого углерода. Последний эффект может бы выделен в чистом виде, если сравнить скорость фотополимеризаци стирола (отнесенную к квадратному корню из интенсивности свет в четыреххлористом углероде и в инертном растворителе — этилацетате при одинаковой концентрации мономера. Отношение квадрата эт величин равно отношению эффективностей фотоинициирования, ка это следует из выражения для скорости фотополимеризации:

$$V = \beta^{1/2} I_0^{1/2} \delta^{1/2} \frac{k_{\text{рост}}}{k_0^{1/2}} M w^{1/2},$$

где I_0 — количество падающего света в единицу времени, δ — доля п глощенного света. Последняя величина зависит только от концентраци стирола, так как коэффициенты поглощения для этилацетата и четыре хлористого углерода близки друг к другу и значительно меньше коэ

циента поглощения стирола. Таким образом:

$$\left(\frac{V_{CCl_4}}{I_0^{1/2}}\right)^2 : \left(\frac{V_{эа}}{I_0^{1/2}}\right)^2 = \frac{\beta_{CCl_4}}{\beta_{эа}}.$$

а рис. 3 представлена зависимость этого отношения от молярной доли эномера. Кривая рис. 3 построена по кривым рис. 1. Как видно, добав- а незначительных количеств четыреххлористого углерода вызывает величение β в десятки раз. По мере увеличения молярной доли раство- ителя возрастание отношения $\beta_{CCl_4}/\beta_{эа}$ замедляется. Экстраполя- ия к нулевой концентрации сти- ола дает для этого отношения ве- ичину $\sim$250. Теперь можно ска- ать, что сенсибилизационный ме- анизм не согласуется со столь начительным увеличением β при алых добавках четыреххлорис- ого углерода. Рассчитаем макси- ально возможное увеличение β ри добавлении к стиролу 2 ол.% четыреххлористого угле- ода. В этих условиях почти есь свет поглощается стиролом, ак как по нашим измерениям оэффициент поглощения в обла- ти 303—313 mμ для стирола $7\cdot10^{-3}$, а для четыреххлористого глерода не больше $0{,}4\cdot10^{-3}$. Если аже предположить, что выход адикалов при поглощении света етыреххлористым углеродом ра- ен двум (максимально возможная еличина), то общий выход ради- алов будет равен

$$\left(0{,}001 + 2\,\frac{0{,}0004\cdot0{,}02}{0{,}017\cdot0{,}98 + 0{,}0004\cdot0{,}02}\right) I_{абс} = 0{,}002\, I_{абс}.$$

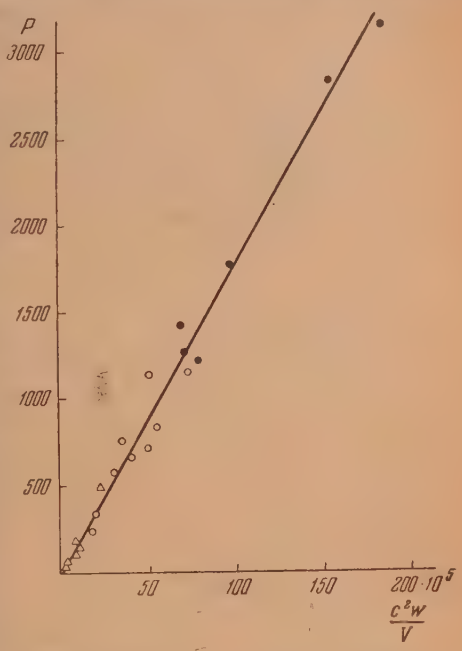


Рис. 2. Зависимость средней длины молекулярных цепей P полистирола от величины $\frac{M^2w}{v}$ при различных условиях фотополимеризации. ● — полимеризация чистого стирола; ○ — полимеризация в растворе этилацетата; △ — полимеризация в растворе четыреххлористого углерода

Таким образом выход радикалов при добавке 2% CCl_4 может возрасти, принимая сенсибилизационный механизм, самое большее в два раза, тогда как экспериментально найдено увеличение в 35 раз. Поэтому сенсибилизационный механизм действия четыреххлористого углерода необходимо отбросить как не согласующийся с опытными данными. Действие четыреххлористого углерода связано с процессами (4) и (5), причем реакция (5), повидимому, протекает значительно быстрее, чем реакция непосредственного превращения возбужденной молекулы в радикалы.

Необходимо еще объяснить, почему в области 303—313 mμ четыреххлористый углерод оказывает значительно больший ускоряющий эффект, чем для света 366 mμ. Это различие, повидимому, в основном связано с тем, что вероятность спонтанного превращения в радикалы молекул стирола, возбужденных светом 366 mμ, в восемь раз больше, чем при возбуждении светом 303—313 mμ, что приводит к более слабому действию добавок четыреххлористого углерода.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА К ВИНИЛБУТИЛОВОМУ ЭФИРУ

После того как было установлено, что скорость фотополимеризаци многих виниловых соединений значительно увеличивается в присутстви четыреххлористого углерода, причем было показано, что увеличени скорости вызвано увеличением выхода первичных радикалов при по глощении света, возник вопрос: нельзя ли осуществить фотополимериза цию простых виниловых эфиров, освещая их в смеси с четыреххлористы углеродом? Известно, что простые виниловые эфиры в состоянии чисто жидкости не полимеризуются под действием света [7]. Объектом иссле дования был выбран винилбутиловый эфир.

Эфир обработан раствором поташа, высушен прокаленным поташом и перегн при давлении 100 *мм*. Сухой эфир многократно обработан металлическим натрием затем перегнан при давлении 100 мм (т. кип. 40°). Средняя фракция, $^1/_3$ общего кол чества, была пущена в работу. Она характеризуется константами: $n_D^{20} = 1{,}402$ $d_{20} = 0{,}797$.

Полученные результаты

Освещение винилбутилового эфира в течение нескольких часов свето ртутнокварцевой лампы через слой раствора медного купороса (0,7%, то щина слоя 1 см) при 50° С н вызывает понижения мениска капиллярной трубке дилатометра Таким образом винилубтиловы эфир не полимеризуется при осве щении длинноволновым ультра фиолетовым светом. Совсем инач ведут себя смеси винилбутиловог эфира с четыреххлористым угле родом. При освещении таких сме сей происходит быстрое понижа ние мениска, указывающее н протекание реакции. Скорост реакции зависит от состава смес (рис. 4) и проходит через макси мум при молярной доле винилбу тилового эфира, равной 0,32.

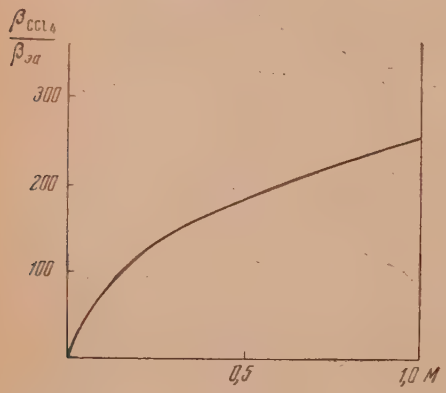


Рис. 3. Зависимость отношения $\beta_{CCl_4} / \beta_{эа}$ от молярной доли стирола. Вычислено из кривых рис. 1

Из реакционной смеси путем ис парения в вакууме непрореагиро вавшего эфира и четыреххлористого углерода была выделена тяжелая бес цветная, мало летучая жидкость, $d_{20} = 1{,}246$, $n_D^{20} = 1{,}4700$, содержа щая значительное количество хлора. При хранении жидкость постепен но темнеет и выделяет хлористый водород. Криоскопическое определени молекулярного веса дало величины 259—301 (для различных образцов Таким образом можно думать, что образующееся вещество представляе в основном продукт присоединения четыреххлористого углерода к винил бутиловому эфиру (молекулярный вес 254).

Было установлено, что винилбутиловый эфир в этих условиях реаги рует так же с гексахлорэтаном, скорость реакции (молярная доля винил бутилового эфира 0,95) несколько ниже, чем с четыреххлористым угле родом.

Для определения абсолютной скорости фотореакции необходимо знат соотношение между количеством прореагировавшего вещества и умен шением объема. С этой целью 0,33 г эфира в смеси с четыреххлористы

глеродом (молярная доля эфира 0,01) были подвергнуты освещению дилатометре до тех пор, пока не прекратилось уменьшение объема результате реакции. После конца реакции объем уменьшился на 0,058 см³, то соответствует сжатию на 17,5 см³ при вступлении в реакцию одного оля эфира. Если считать, что реакция приводит к образованию продукта рисоединения молекулы четыреххлористого углерода к молекуле эфира, о можно рассчитать сжатие, исходя из аддитивности молекулярных объе- ов. Молекулярный объем эфира 125,3 см³, четыреххлористого углерода 6,5 см³, продукта реакции 205 см³. Отсюда находим уменьшение объема ри реакции 125,3 + 96,5 — 05 = 16,8 см³, что близко к ксперимментальной величине.

Далее была исследована за- исимость скорости реакции от нтенсивности света и темпера- уры. Получены следующие езультаты:

1) скорость реакции про- орциональна первой степени нтенсивности света (рис. 5);) температурный коэффициент еакции равен единице, т. е. епосредственно эксперимен- льно определяемая энергия ктивации ~ 0.

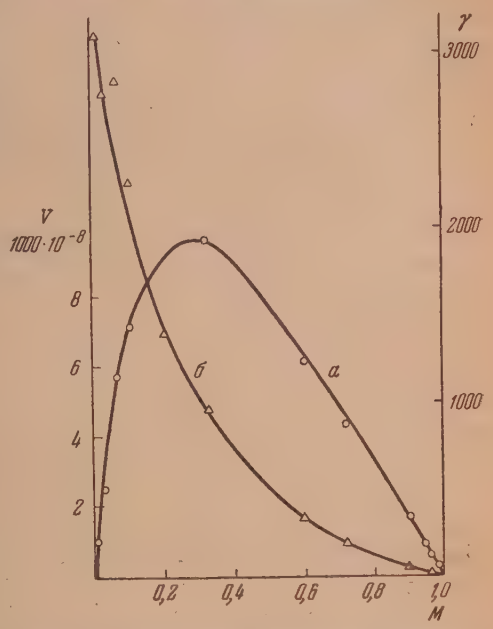


Рис. 4. Зависимость скорости реакции v, выраженной в моль/сек. (кривая a) и квантового выхода γ (кривая b) от молярной доли M винилбутилового эфира. Спектральная область 290—313 mμ; $t° = 50°$, объем сосуда 17 мл

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение молекулярного еса и измерение величины сжа- ия объема в результате реак- ии указывают на образование родукта присоединения четы- еххлористого углерода к ви- илбутиловому эфиру. В связи этим возникает вопрос: про- сходит ли образование этого родукта в один реакцион- ый акт или идет через образование радикалов? В первом случае вантовый выход не может быть больше единицы, во втором случае он ожет быть значительно больше единицы благодаря образованию реак- ионных цепей. Для вычисления квантового выхода необходимо опреде- ить количество света, поглощенное фотоактивным компонентом реакции. о нашим измерениям винилбутиловый эфир в интересующей нас спек- ральной области в слое толщиной 3 см поглощает 45% падающего света, етыреххлористый углерод в этих же условиях поглощает не больше 3%. сли даже вычислить квантовый выход исходя из общего количества по- лощенных квантов, то получим высокое значение для квантового выхода. апример, для молярной доли эфира 0,32 квантовый выход имеет вели- ину порядка 1000. Таким образом, хотя исследованная нами реакция е приводит к образованию полимерных молекул, она, тем не менее, вляется цепной.

По аналогии с поведением стирола в четыреххлористом углероде ожно думать, что и в этом случае фотоактивным компонентом является иниловое соединение. Реакция, повидимому, протекает так:

$$C_4H_9—O—CH=CH_2 + h\nu \rightarrow C_4H_9—O—CH=CH_2^*; \qquad (6)$$

$$C_4H_9—O—CH=CH_2^* + CCl_4 \rightarrow C_4H_9—O—\dot{C}H—CH_2Cl + \dot{C}Cl_3; \quad (7)$$

$$C_4H_9—O—CH=CH_2 + \dot{C}Cl_3 \rightarrow C_4H_9—O—\dot{C}H—CH_2—CCl_3; \quad (8)$$

$$C_4H_9—O—\dot{C}H—CH_2CCl_3 + CCl_4 \rightarrow C_4H_9—O—CHCl—CH_2CCl_3 + \dot{C}Cl_3. \quad (9)$$

Реакционные цепи инициируются в результате реакций (6) и (7). Раз витие цепей идет через реакции (8) и (9). Длинные реакционные цепи должны приводить практически к одному продукту реакции: подукту присоединения молекулы четыреххлористого углерода к двойной связи (молекулярный вес 254).

Выделенный продукт имел несколько более высокий молекулярны вес (259—301). Возможно, это связано с тем, что в отдельных случая к радикалам, образовавшимся в реакция (7) и (8), присоединялись молекулы эфира Однако вероятность этой реакции п сравнению с реакцией взаимодействия четыреххлористым углеродом мала. В противоположность винилбутиловом эфиру стирол в подобных условиях обра зует молекулярные цепи в несколь десятков и даже сотен мономерных единиц

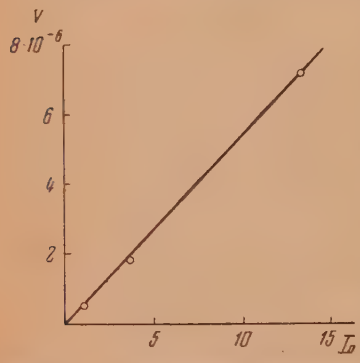


Рис. 5. Зависимость скорости реакции v от интенсивности падающего света I_0

Менее ясен механизм обрыва реак ционных цепей. Пропорциональность ско рости реакции первой степени интенси ности света указывает на то, что некоторой вероятностью происходит об разование радикалов с низкой реакцио носпособностью, которые не вступают реакцию развития цепи, а взаимодействуют с радикалами, обрывая цепи. Возможно что такие радикалы образуются при взаимодействии какого-либо радикал с молекулой эфира, приводящему к отщеплению атома водорода от бутил ной группы. Обрывом цепей в результате взаимодействия радикалов, в дущих цепи, в условиях наших опытов можно пренебречь.

Полученные данные по кинетике позволяют высказать некоторы дополнительные соображения о механизме этой фотохимической реакци

Скорость цепной реакции в стационарных условиях V равна произв дению скорости инициирования $V_{ин}$ на длину реакционных цепей L Последняя величина равна отношению вероятности развития цепи (8) вероятности ее обрыва, т. е.

$$L = \frac{k_{раз} S_R M}{k_0 S_R M} = \frac{k_{раз}}{k_0}, \quad (1$$

где S_R — стационарная концентрация радикалов $\dot{C}Cl_3$, M — концентрац эфира, $k_{раз}$ и k_0 — константы реакций (8) и обрыва.

Скорость инициирования определяется долей возбужденных свет молекул эфира, вступивших в реакцию (7) с четыреххлористым углерод $k_{ин} M^* S$. Конкурирующими процессами является спонтанная (kM^*) концентрационная дезактивация ($k_1 M^* M$) возбужденных молекул, зна ние которой для фотохимии виниловых соединений было отмечено раны [3—5]. Таким образом для скорости инициирования получим выражен

$$V_{ин} = \frac{I_{абс} k_{ин} M^* M}{kM^* + k_1 M^* M + k_{ин} M^* S}, \quad (1$$

где S — концентрация четыреххлористого углерода, $I_{абс}$ — количество п глощенных квантов света. Тогда

$$V = \frac{k_{раз}}{k_0} \frac{I_{абс} k_{ин} S}{k + k_1 M + k_{ин} S}. \quad ($$

Если в предыдущих уравнениях под S и M подразумевать молярные доли четыреххлористого углерода и эфира, то уравнение (12) можно записать таким образом

$$\frac{1-M}{\gamma}=\frac{k_0}{k_{\text{раз}}}\left[\left(\frac{k}{k_{\text{ин}}}+1\right)+\left(\frac{k_1}{k_{\text{ин}}}-1\right)M\right],$$

где $\gamma=\frac{V}{I_{\text{абс}}}$ — квантовый выход реакции.

На рис. 6 представлена зависимость $\frac{1-M}{\gamma}$ от M. Следует подчеркнуть, что принятый нами механизм реакции согласуется с опытом, лишь если $\frac{k_1}{k}>1$, т. е. если вероятность дезактивации при встрече возбужденной молекулы эфира с другой молекулой эфира больше, чем вероятность взаимодействия при встрече с молекулой четыреххлористого углерода.

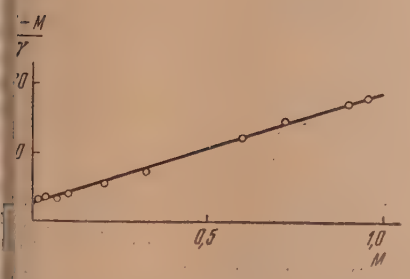


Рис. 6. Зависимость $\frac{1-M}{\gamma}$ (в произвольных единицах) от молярной доли M винилбутилового эфира

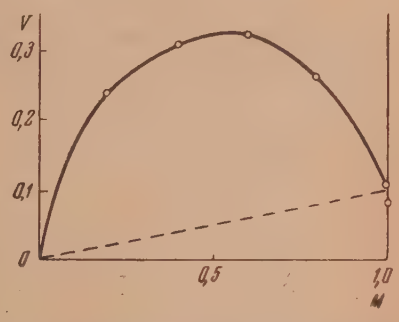


Рис. 7. Зависимость скорости реакции v (в произвольных единицах) от молярной доли M изопрена

Из других исследованных нами виниловых соединений продукт присоединения четыреххлористого углерода дает амилен, что было установлено по криоскопическому определению молекулярного веса продукта реакции. При освещении чистого жидкого амилена в дилатометре в спектральной области 290—366 mμ каких-либо изменений не наблюдается.

Интересно поведение изопрена. При освещении светом 290—366 mμ скорость фотополимеризации изопрена чрезвычайно мала. При интенсивности света $4\cdot10^{-8}$ эйнштейн/сек. квантовый выход составляет $\sim0{,}1$ при 25° С. Образующийся полимер не растворим в мономере, но набухает в нем. Выделение полимера происходит на передней стенке реакционного сосуда.

При освещении смесей изопрена с четыреххлористым углеродом скорость понижения мениска в капиллярной трубке дилатометра значительно увеличивается. Наряду с нерастворимым полимером образуется жидкий продукт, имеющий молекулярный вес ~220 (криоскопический), что соответствует эквимолекулярному соединению изопрена с четыреххлористым углеродом (молекулярный вес 222). Скорость реакции в зависимости от молярной доли четыреххлористого углерода проходит через максимум (рис. 7). Происхождение максимума, очевидно, такое же, как и при фотохимических реакциях четыреххлористого углерода со стиролом и виниловым эфиром.

Авторы выражают свою благодарность проф. С. С. Медведеву за неизменный интерес к настоящей работе, а также М. Ф. Шостаковскому за представление винилбутилового эфира.

ВЫВОДЫ

При освещении смесей четыреххлористого углерода с виниловы соединениями в зависимости от химического строения последних набл дается более или менее значительное увеличение скорости полимеризац или образование продуктов присоединения четыреххлористого углеро к двойной связи. Типично поведение стирола и винилбутилового эфи Стирол, растворенный в четыреххлористом углероде, полимеризует в десятки и сотни раз скорее, чем в инертном растворителе. Одновремен снижается молекулярный вес полимеров. Фотоактивным компонент является стирол. Увеличение скорости полимеризации вызвано возр станием скорости образования первичных радикалов.

Винилбутиловый эфир, смешанный с четыреххлористым углеродо образует продукт присоединения состава 1 : 1. Скорость реакции пропо циональна первой степени интенсивности света. Температурный коэ фициент близок к единице. Реакция цепная. Квантовый выход увелич вается при уменьшении концентрации эфира, достигая в разбавлени растворах нескольких тысяч.

Гексахлорэтан, хлороформ и хлористый аллил также ускоря фотополимеризацию виниловых соединений, но гораздо слабее, ч четыреххлористый углерод.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
19.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Доклады к Шестой конференции по высокомолекул ным соединениям, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 339.
2. M. Karasch, Jensen, Urry, Science, 102, 128, 1945.
3. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 18, 294, 1944.
4. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 21, 25, 1947.
5. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 22, 1181, 1948.
6. Х. С. Багдасарьян, Успехи химии, 17, 316, 1948.
7. М. Ф. Шостаковский, Доклады к Шестой конференции по высокомоле лярным соединениям, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 34.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ АЛКЕНОВ

П. Ф. Груздев

Развитие молекулярного спектрального анализа требует получения адежных табличных данных по колебательным спектрам отдельных оединений и определения характеристических частот отдельных свя-ей и групп связей. В настоящее время имеются сравнительно полные све-ения по спектрам рассеяния алканов. П. А. Бажулин [1] получил весьма очные и достаточно надежные табличные данные, Б. И. Степанов [2—6] ассчитал спектры простейших алканов теоретически и на этой основе истематизировал весь имеющийся экспериментальный материал.

Спектры комбинационного рассеяния алкеновых молекул изучены чень неполно. Нет точных и полных табличных данных большого числа лкенов, не проведено достаточной систематизации уже известного лите-атурного материала.

Настоящая статья посвящена интерпретации спектров алкенов и уста-овлению закономерностей спектров рассеяния алкеновых молекул и, режде всего, нахождению их характеристических частот. Для решения оставленной задачи мы используем метод сравнения спектров разных олекул с различными комбинациями связей и углов. Кроме того, мы спользуем всю совокупность сведений, полученных Б. И. Степановым 5], относительно свойств спектров молекул алканового ряда.

Метод точного расчета частот, разработанный М. А. Ельяшевичем и . И. Степановым [7], к данной задаче пока не применим ввиду отсут-вия экспериментальных данных по спектрам дейтеропроизводных про-тейших алкенов.

НОРМАЛЬНЫЕ АЛКЕНЫ С ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ НА КОНЦЕ ЦЕПИ*

Этот тип молекул выражается формулой $CH_2=CH—...—CH_2—CH_3$. троение части молекулы, удаленной от двойной связи, аналогично строе-ию молекул н-алканов. Следовательно, в спектрах н-алкенов должны аблюдаться частоты, совпадающие с частотами н-алканов.

В табл. 1 дана сводка всех одинаковых частот н-алкенов и н-алканов области 3000—800 см$^{-1}$**. Частоты н-алкенов: 3000—2800, 1460, 1440, 302 и 840—815 совпадают с соответствующими частотами н-алканов. оэтому их интерпретация аналогична интерпретации тех же частот лкановых молекул, данной Б. И. Степановым [7]. Частоты в области 000—2800 связаны с изменением валентных связей C—H групп CH_2 CH_3. Частота 1460 является частотой деформационных колебаний угла —C—H группы $—CH_3$, а 1440 — частотой деформационных коле-аний угла H—C—H группы $>CH_2$. Действительно, в молекуле бу-н-2 ($CH_3—CH=CH—CH_3$) нет группы $>CH_2$, и в спектре наблюдается олько одна частота 1464 (спектры: 4,5)***.

---

* При интерпретации частот нормальных алкенов за основу взят эксперимен-альный материал П. А. Бажулина и Х. Е. Стерина [8].

** В дальнейшем все частоты будут приводиться в обратных сантиметрах без спе-иального указания.

*** В конце статьи приведен список молекул (с ссылками на литературу), спектры торых были нами использованы для определения характеристических частот алкенов. текстe статьи в скобках мы указываем номер спектра в этом списке.

Таблица 1

Одинаковые частоты н-алканов и н-алкенов в области 3000—800 см⁻¹

	Вещество	Частоты (см⁻¹)										
н-Алканы	Пентан	2967	—	2915	2908	2879	—	2853	1462	1442	1303	840
	Гексан	2966	2940	2916	2901	2877	2863	2852	1460	1440	1305	826
	Гептан	2963	2937	2912	—	2878	—	2954	1458	1438	1304	836
н-Алкены	Пентен-1	2965	2937	—	2907	2878	2863	—	1454	1440	1302	842
	Гексен-1	2965	2940	2916	2896	2877	2859	—	1461	1444	1302	822
	Гептен-1	2962	2936	—	2916	2876	—	2855	1456	1439	1304	832

Далее, в молекуле гексадиен-1,5 ($CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$) нет группы CH_3 и в спектре встречается одна частота 1442 (спект 39). Аналогично алканам частота 1302 характеризует группу $>CH$ (частота качаний группы $>CH_2$ в направлении углеродной цепочки) Частота полносимметричных колебаний углеродной цепи 840—815 н-алкенах, так же как и в н-алканах, зависит от числа связей C— в углеродной цепочке. Во всех молекулах с четным числом связей C— частота ≈ 820, с нечетным числом частота ≈ 835.

Таблица 2

н-Пентен-1	3083	3001	1642	1416	1292	991	909	627
н-Гексен-1	3082	3003	1642	1418	1290	996	913	634
н-Гептен-1	3082	3000	1642	1417	1294	997	911	627
н-Октен-1	3080	3001	1642	1417	1292	993	911	631

В табл. 2 дана сводка частот, встречающихся в любом н-алкене (пен тен-1, гексен-1 и т. д.). Эти частоты связаны с радикалом $CH_2{=}CH{-}CH$ и обусловлены изменением связей и углов группы $CH_2{=}CH{-}$*. Ука занные частоты характеризуют, конечно, изменение совокупности все связей и углов этой группы. Тем не менее для каждой частоты можн выделить те связи или углы, которые в данном нормальном колебани изменяются преимущественно. Так, например, частоты $\sim$3080 и $\sim$3000 свя заны с изменением валентных связей C—H, а частота $\sim$1415 — с дефор мационными колебаниями угла H—C—H группы $CH_2 =$. Интерпре тация этих трех частот, характеризующих группу $CH_2 =$, становитс ясной из рассмотрения спектра этилена.

Согласно Б. И. Степанову [7], частоты 1342 (α), 1623 (Q) и 3019 ((рис. 1) характеризуют полносимметричные колебания; частоты 144 (α) и 2989 (q) — колебания, симметричные относительно оси C= и антисимметричные относительно центра симметрии. Ввиду резонанс одинаковых частот двух групп CH_2 частоты α и q (разной симметрии сильно отличаются друг от друга. Можно предположить, что истинно значение деформационной частоты α группы $CH_2 =$ близко к среднем из двух частот 1342 и 1444, т. е. к $\sim$1400, а частота q колебаний CH, сим метричных относительно оси C=C, — близка к среднему между 301

* П. А. Бажулин [8] относил частоты 3080, 3000, 1642, 1415 и 1290 к груп $CH_2{=}CH{-}CH_2$.

и 2989, т. е. к 3000. Далее, частоты этилена 1055 (β) и 3069 (*q*) характеризуют колебания, антисимметричные относительно C = C и антисимметричные относительно центра симметрии; частоты 995 (β) и 3105 (*q*) — колебания, антисимметричные относительно C=C и симметричные относительно центра симметрии. Аналогично предыдущему получаем, что частоты β изолированной группы $CH_2=$ близки к 1025, а частоты *q* колебаний, антисимметричных относительно оси C=C — к 3085.

Таким образом следует ожидать, что изолированная группа $CH_2=$ имеет ~3085 (*q*), 1025 (β) (антисимметричные колебания) и ~3000(*q*), ~1400 (α) (симметричные колебания); и действительно, три из них наблюдаются в спектрах всех молекул, содержащих группу $CH_2=$, четвертая частота ~1025 обладает малой интенсивностью и проявляется не во всех спектрах. Частоты 3080 и 1415 являются типичными для группы $CH_2=$, надежно характеризующими наличие двойной связи на конце цепочки атомов углерода (спектры: 2, 3, 6, 7, 10, 11, 15, 16, 17, 21, 22, 23 и т. п.)*: в спектрах молекул, не имеющих $CH_2=$ на конце цепи, эти частоты всегда отсутствуют.

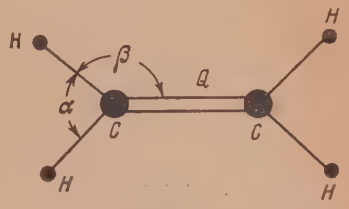


Рис. 1. Координаты молекулы этилена

Частота 1642 (табл.2) является, как известно, частотой колебаний двойной связи на краю цепи и характеризует комплекс атомов $CH_2=CH-CH_2$. Зависимость значения этой частоты от положения двойной связи в углеродной цепочке была рассмотрена Б. И. Степановым [9].

Частоты 1292, 990 и 910 (табл. 2) встречаются в спектрах всех молекул, имеющих на краю цепи группу $CH_2=CH-$. Эти частоты, повидимому, обусловлены колебаниями углов, образованных связью C—H с двойной связью в группе $CH_2=CH-$. Совокупность этих частот может служить дополнительным аналитическим признаком для группы $CH_2=CH-$. Необходимо только учесть, что в большинстве случаев из-за плохого разрешения вместо двух линий в области 1300, а именно 1292 и 1304, получают одну интенсивную линию 1300. Интенсивность линии 990 небольшая.

Частота ~630 (табл. 2) является весьма важной аналитической частотой для н-алкенов (пентен-1, гексен-1 и т. д.). Интенсивность этой линии невелика, но спутать ее с другими линиями трудно, так как в области 500—800 (в спектрах н-алкенов) нет других, более или менее интенсивных линий. Эта частота является, повидимому, частотой деформационных колебаний угла C=C—C группы $CH_2=CH-CH_2-$. Она чувствительна к различным изменениям в строении молекул. Так, например, если двойная связь находится после второго атома углерода, то значение данной частоты понижается до 590—600 (спектры: 8, 9, 12, 13, 40).

В любом н-алкане, кроме частот 3000—2800, 1460, 1440, 1302, 840—815, уже указанных выше, всегда встречаются 870 (5), 890 (5), 1065—1080 (3), 1140 (4), 1170 (1). В н-алкенах частота 1170 полностью отсутствует, а в поведении частот 1140 и 1065—1080 обнаруживается интересная закономерность. Частота 1140 в н-алканах — наибольшая частота колебаний цепочки атомов углерода. Для всех н-алканов она сохраняет постоянное значение.

---

* Частота ~3000 не является характеристической для группы $CH_2=$, так как она наблюдается в спектрах алкенов, двойная связь которых не на краю цепи (спектры: 28, 29, 30, 36). В н-алкенах с двойной связью не на краю эта частота обусловлена валентными колебаниями связей C—H у двойной связи, причем в цис-изомерах она равна 3010—3015, а в транс-изомерах 2995—3005. В спектрах алкенов вида $CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2$ значение частоты 3000 снижается до 2980.

Таблица 3

Частоты, характеризующие длину углеродной цепочки (в см$^{-1}$)

Вещество	Строение углеродной цепочки	Частоты		
		1	2	3
Бутен-1		1068	1020	1260
Пентен-1		1096 (7)	1045 (10)	1232 (9)
Гексен-1		1106 (6)	1058 (8)	1220 (4)
Гептен-1		1107 (8)	1074 (12)	1210 (2)
Октен-1		1114 (6)	1082 (7)	—
Ундецен-1		1122 (5)	1096 (2)	—

Как видно из табл. 3 (столбец 1), в рассматриваемых алкенах положение этой частоты подчиняется определенной закономерности: в длинных цепочках ее значение приближается к значению частоты в н-алканах; в коротких цепях частота изменяется, причем чем короче цепочка атомов углерода, тем изменение сильнее.

Нет сомнения, что изменение значения рассматриваемой частоты связано с влиянием двойной связи. Указанная частота вполне пригодна для аналитических целей, так как ее трудно спутать с другой частотой какой-либо алкеновой молекулы. В этой области вплоть до частот 1200 (для алкенов рассматриваемого типа) нет других более или менее интенсивных частот.

Вторая частота, на значение которой также влияет двойная связь, — это сравнительно интенсивная частота в области 1020—1090 (табл. 3, столбец 2). Она, повидимому, связана с группой $—CH_3$ (деформационные колебания угла C—C—H группы $—C—CH_3$).

Указанная закономерность в поведении этих двух частот не случайна. Ниже будет показано, что значения данных частот зависят от числа одиночных связей C—C в молекуле до двойной связи. Так, в молекулах с двумя связями C—C до двойной они равны 1070 и 1020, с тремя — 1096(7) и 1045(10), с четырьмя — 1105(6) и 1058(8), с пятью — 1107(8) и 1074(12), с шестью — 1114(6) и 1080(7).

В табл. 3 (столбец 3) приведено значение частоты в области 1200—1260. От пропена до октена-1 наблюдается определенная закономерность не только в уменьшении значения этой частоты, но и в уменьшении интенсивности этой линии. В таких длинных цепочках, как ундецен-1, она совсем пропадает. У н-алканов в этой области спектра имеются очень слабые частоты, связанные с группой $> CH_2$. Можно предположить, что и в спектрах алкенов рассматриваемого типа эта частота связана с группой $>CH_2$ и что усиление интенсивности рассматриваемой линии в коротких цепочках связано с влиянием двойной связи.

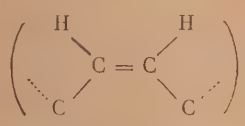
Таким образом н-алкены с двойной связью на конце цепи (бутен-1, пентен-1 и т. д.) характеризуются следующими частотами: 625—635(3), 815—840(10), 910(10), 1020 (бутен-1) → 1098(8) (ундецен-1), 1070 (бутен-1) → 1122(7) (ундецен-1), 1292(33), 1415(20), 1642(70). Частоты, позволяющие отличить спектры н-алкенов (бутен-1, пентен-1, ... и т. д.) друг от друга, указаны в табл. 3.

НОРМАЛЬНЫЕ АЛКЕНЫ С ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ НЕ НА КРАЮ ЦЕПИ

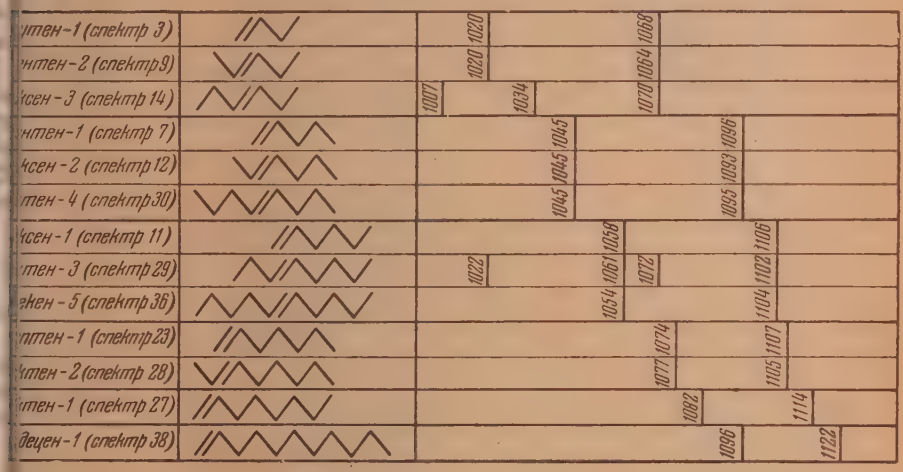
Этот тип молекул характеризуется строением $CH_3— \ldots —CH_2—CH=$ $=CH—CH_2— \ldots —CH_3$. У всех молекул данного типа отсутствуют частоты, характеризующие двойную связь на краю цепи, т. е. частоты

0, 910, 1415 и 3080, и, кроме того, смещается частота двойной связи 1642 до 1650—1680.

Как известно, для молекул данной группы возможна пространственная цис- и транс-изомерия. Известно также, что характерной особенностью всех цис-изомеров является значение частоты интенсивной линии C=C 50—1660. В качестве дополнительного признака, характеризующего с-изомер, можно указать еще две частоты: ~1260 и ~970 (спектры; 4, 8, 1, 36). Интенсивная линия ~1260 обусловлена, повидимому, деформационными колебаниями углов H—C=C двух связей C—H

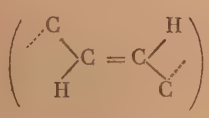


авнительно интенсивная линия ~970 обусловлена, повидимому, колебаниями атомов водорода с выходом из плоскости ...C—C=C—C...



. 2. Частоты 1020—1095 и 1070—1125, характеризующие число одиночных связей C—C до двойной связи, в алкенах нормального строения

вестно также, что характерной особенностью всех транс-изомеров ляется значение частоты интенсивной линии C=C 1670—1680. Интенсивная линия ~1300, появляющаяся в спектрах всех транс-изомеров, жет служить их дополнительным признаком. Она обусловлена, повимому, деформационными колебаниями углов H—C=C двух взаимно тивоположных связей C—H



Для н-алкенов с двойной связью после второго атома углерода (бу-2, пентен-2, гексен-2, ... и т. п.) характерно появление в спектре авнительно интенсивной линии ~1385 (спектры: 4, 5, 8, 9, 12, 13, 28). стота ~1385 является частотой деформационных колебаний угла -C—H группы —CH_3 около двойной связи.

Рассмотрим изменение спектра при перемещении двойной связи вдо цепочки атомов углерода. Для алкенов типа бутен-1, пентен-1, гексе и т. д. выше были найдены две частоты 1020—1080 и 1070—1125, значен которых зависят от числа связей С—С после двойной связи. Так, у бу на-1 (две связи С—С) они равны 1020 и 1068, у пентена-1 (три свя С—С)— 1045 и 1095 и т. д. (табл. 3). Если указанная закономерно обнаружена правильно, то она должна соблюдаться и в рассматрив мых случаях. На рис. 2 приведены значения частот в областях 1020—1 и 1070—1125 для различных н-алкенов. Так, для молекул бутена-1 и п тена-2, имеющих одинаковое число связей С—С после двойной свя (две), указанные частоты совпадают. Частоты молекул пентена-1, гек на-2 и октена-4 с тремя связями С—С после двойной связи также сов дают. То же относится к молекулам гептена-1 и октена-2 с пятью связя С — С после двойной связи. В молекуле октена-3 с одной стороны двойн связи четыре, а с другой — две связи С — С; следовательно, в спект этой молекулы должны быть частоты ~1105, ~1060 и ~1070, ~1020, и наблюдается действительно. Аналогичное совпадение частот имее и в остальных случаях. Единственным исключением является молек гексена-3, у которой по обе стороны от двойной связи по две связи С— Одна частота (1070) совпадает с соответствующей частотой молекул п тена-2 и бутена-1, другая расщепляется на две частоты 1007 и 1034, рас ложенных на одинаковом расстоянии от частоты 1020. Это расщепле связано, повидимому, с резонансным взаимодействием двух близ групп CH_3—CH_2—.

Таким образом, описанная закономерность в расположении час 1020—1090 и 1070—1125 имеет общий характер для всех н-алкенов и ляется одной из характерных особенностей молекул этого типа. Зная з чения указанных частот, нетрудно определить место двойной связи в почке атомов углерода.

Выше было указано, что значение полносимметричной частоты 81 835 в алкенах типа гексен-1, гептен-1 и т. д. зависит от числа связей С- после двойной связи. Аналогичная закономерность соблюдается та для молекул с двойной связью не на краю цепи. Так, в молекуле окте имеющей пять связей С—С после двойной связи, она равна 835, а в мо куле декен-5, имеющей четыре связи С—С —824. В молекулах с тр связями С—С после двойной, например, в молекуле гексен-2, наблюдае (аналогично молекуле пентен-1) повышенное значение этой частоты ~850.

Таблица

Частоты, характеризующие положение двойной связи в цепочке атомов углерода ($см^{-1}$)

Число атомов углерода	Вещество	Строение углеродной цепочки	Число связей С—С после двойной связи	Частота 1380	Частота 1070—1125				Частота 1020—1090			
5	Пентен-2		2	1380	—	—	—	1070	—	—	—	1020
6	Гексен-2		3	1380	—	—	1095	—	—	—	1045	—
	Гексен-3		2	—	—	—	—	1070	—	—	—	1034 1007
7	Гептен-2		4	1380	—	1102	—	—	—	1060	—	—
	Гептен-3		2 и 3	—	—	—	1095	1070	—	—	1045	1020
	Октен-2		5	1380	1106	—	—	—	1075	—	—	—
8	Октен-3		2 и 4	—	—	1102	—	1070	—	1060	—	1020
	Октен-4		3	—	—	—	1095	—	—	—	1045	—

В табл. 4 дана сводка рассмотренных выше частот для различных н-алкенов с двойной связью не на краю цепи. Остальные частоты спектра этих молекул аналогичны частотам н-алкенов с двойной связью на краю цепи (пентен-1, гексен-1, ... и т. д.).

Наиболее характерным признаком молекул рассматриваемого типа является присутствие частот 1670—1650(60), 1300(30), 1122(5) — 1070(8), 1090(4)—1020(10), 850—820 и отсутствие интенсивных частот в области 900—800 и 1400—1420. Положение двойной связи в цепочке атомов углерода определяется значением частот, указанных в табл. 4.

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ АЛКЕНЫ

При исследовании спектров разветвленных молекул, содержащих двойную связь, нужно найти характеристические частоты, определяющие то или иное разветвление, а также частоты, указывающие место двойной связи в цепочке атомов углерода. По характеру разветвления алкены можно разделить на два вида: алкены с разветвлением вне двойной связи и алкены с разветвлением у двойной связи. Как будет показано, характеристические частоты алкенов с разветвлением вне двойной связи почти совпадают с соответствующими частотами алканов подобного типа разветвления. Характеристические частоты различных типов разветвленных алканов найдены Б. И. Степановым [7].

Рассмотрим характерные особенности спектров наиболее распространенных типов разветвленных алкенов.

Простое разветвление на краю цепи

Характерным признаком такого разветвления в алканах являются частоты 955, 1145 и 1175, причем положение этих частот постоянно и от длины цепочки атомов углерода не зависит. Алкены с таким разветвлением характеризуются аналогичными частотами с одной особенностью, характерной именно для алкенов,— влиянием двойной связи на частоту колебаний ~1145. Чем ближе простое разветвление к двойной связи, тем меньше значение указанной частоты, достигая наименьшего значения 1098—1103 в случае разветвления, находящегося через одну связь C—C от двойной связи. Наоборот, по мере удаления разветвления от двойной связи, значение рассматриваемой частоты увеличивается. Так, в спектре молекулы 4-метилпентена-2

$$(CH_3{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3)$$

—1105(9) (спектр 20), а в спектре молекулы 6-метилгептен-1

$$(CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3)\text{—}1123 \text{ (спектр 32).}$$

Что касается частот 955 и 1170, также характеризующих это разветвление, то их положение в алкенах всегда постоянно, аналогично алканам (спектры: 17, 19, 20, 32).

Молекулы с подобным разветвлением могут различаться не только по длине цепочки атомов углерода, но и по месту положения двойной связи в цепи. Возможны следующие типы молекул:

а) Двойная связь на краю цепи (). Характеристическим признаком двойной связи на краю цепи служат частоты: 1642, 1415, 1290 и 910. Наиболее важные из них ~1642 и ~1415.

б) Двойная связь после второго атома углерода (). Данный тип молекул можно определить по сравнительно интенсивной линии ~1380 (частота деформационных колебаний угла H—C—H группы $—CH_3$ у двойной связи) (спектры 19, 20).

в) Двойная связь после третьего или четвертого и т. д. атомов углерода (). В этом случае двойная связь делит углеродную цепочку на две части: в одной имеется разветвление на краю цепи, а в другой нет разветвления. Поэтому в спектре должны быть характеристические частоты простого разветвления, а также частоты, характеризующие цепочку без разветвления (т. е. частоты 1020—1090 и 1070—1125, определяющие число связей C—C после двойной связи). Этот случай возможен, начиная с шестиуглеродных молекул. В качестве примера подобного типа можно указать на 2-метилгептен-3, имеющий строение $(CH_3—\underset{\underset{CH_2}{|}}{CH}—CH=CH—CH_2—CH_2—CH_3)$.

В спектре должны наблюдаться частоты 1170, 1098 и 955, определяющие простое разветвление на краю цепи (), и частоты 1098 и 1045, характеризующие три связи C—C после двойной связи().

Действительно, в спектре этой молекулы (спектр 33) наблюдаются частоты 1166, 1099, 1046 и 954, характеризующие данный тип молекулы.

Разветвление у двойной связи

Рассмотрим два наиболее простых случая молекул с подобным разветвлением:

а) Двойная связь на краю цепи (). Такое разветвление у двойной связи не имеет ничего общего с простым разветвлением на краю цепи, а является скорее продолжением цепочки одиночных связей C — C. Поэтому в спектрах подобных молекул отсутствуют частоты, характеризующие простое разветвление. Характеристическим признаком рассматриваемого разветвления служат частоты ~1385 и ~1415 (спектры: 10, 15, 31). Эти частоты выше нами уже рассматривались. Сравнительно интенсивная линия ~1385 обусловлена деформационными колебаниями угла H—C—H группы $—CH_3$ у двойной связи, а интенсивная линия ~1415 — деформационными колебаниями угла H—C—H группы $CH_2=$.

На значения частот 1020—1090 и 1070—1125, так же как и в случае нормальных алкенов, влияет двойная связь. В случае длинных цепочек значения рассматриваемых частот совпадают, а в случае коротких — отличаются от соответствующих частот в н-алкенах. Так, например, в молекуле 2-метилбутена-1 $(CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}—CH_2—CH_3)$ эти частоты равны 1082 и 1011 (спектр 10), в молекуле 2-метилпентена-1 $(CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}—CH_2—CH_2—CH_3)$ — 1102 и 1048 (спектр 15), а в молекуле 2-метилгептена-1 $(CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3)$ — 1107 и 1070 (спектр 31).

Частота двойной связи молекул с подобным разветвлением лежит в области 1650—1660. Положение остальных частот спектра подобных молекул является общим для алкенов.

б) Двойная связь после второго атома углерода (). Этот вид разветвления встречается в молекулах: 2-метилпентен-2, 2-метилгексен-2 и т. д. Такие молекулы имеют две группы $—CH_3$ у двойной связи. Взаимодействие частот деформационных коле-

ний угла H—C—H двух групп CH_3 приводит к тому, что в спек-
ах этих молекул наблюдаются две частоты:—1360 и ~1380. Эти две
вительно интенсивные линии служат характерным признаком для
екул с подобным разветвлением (спектры: 18, 35, 41). Частоты
0—1090 и 1070—1125, на значениях которых отражается влияние
йной связи, совпадают с соответствующими частотами н-алкенов.

Молекулы с двумя и с тремя простыми разветвлениями

Рассмотрим сначала характеристические частоты молекул с тремя про-
ыми разветвлениями, так как спектры алкенов с двумя разветвлениями
ка еще неизвестны. Сюда относятся молекулы, содержащие в цепи
плекс . В спектрах алканов этот тип разветвления характери-
ются тремя сравнительно интенсивными линиями 1160, 1175 и 1190.
алогично и у алкенов — три сравнительно интенсивные линии в этой
асти спектра характеризуют подобный тип разветвления. Однако
едствие влияния двойной связи эти частоты несколько смещаются.
стота 1160 смещается до ~1128, если рассматриваемый комплекс рас-
ожен у двойной связи (спектр 34). При удалении этого комплекса от
йной связи данная частота будет возрастать, приближаясь к 1160.
стоты 1175 и 1190 смещаются очень мало. Таким образом, указанный
ы разветвления характеризуют три частоты: 1130—1145(10), ~1165(7)
~1185(6).

По аналогии можно указать характеристические частоты и для моле-
л с двумя простыми разветвлениями, т. е. для молекул, содержащих
цепи комплекс . В алканах подобный комплекс характеризуется
тотами 1165 и 1190. Однако вследствие влияния двойной связи
тота 1165 будет смещена до 1130, когда рассматриваемый комплекс
посредственно расположен у двойной связи, и до 1140—1150 при до-
точном удалении комплекса от двойной связи.

Молекулы с одним сложным разветвлением

К этому типу относятся молекулы, содержащие в цепи комплекс .
рактерным признаком такого разветвления в алканах служат интен-
вные линии в области 1200—1250, ~925 и ~740. Частота 925 характе-
зует сложное разветвление на конце цепи. Если оно находится в сере-
не цепи, то эта частота расщепляется на две — 910 и 940. Частоты
области 1200—1250 и ~925 представляют собой смесь колебаний угле-
одной цепи и колебаний угла C—C—H группы $C—CH_3$.
стота ~740 — полносимметричная частота колебаний углеродной цепи.
коротких цепях значение этой частоты понижается до 715. Анало-
ное положение наблюдается и в спектрах алкенов. Сложное раз-
твление на краю цепи характеризуется совокупностью интенсивных
ний в области 1195—1250, ~925 и ~750 (спектры: 24, 25, 26, 37).
молекуле 3,3-диметилбутена-1 ( ) (спектр 22) полносимметричная
стота понижается до 715, а в остальных молекулах сохраняет устой-
вое значение ~750. В спектре молекулы цис-4,4-диметилпентена-2
пектр 25) значение полносимметричной частоты (744) отлично от зна-
ния этой частоты в транс-изомере данной молекулы (759) (спектр 26).
ли же сложное разветвление находится не на краю цепи, то частота
5 расщепляется на две 910 и 940, а частоты в области 1195—1250 и
750 сохраняют свое значение.

Таблица

Характеристические частоты спектров алкенов

1-я группа (нормальные алкены с двойной связью на краю цепи): 1642 (7 1415 (20); 1295 (30); 1070 (8)бутен-1 → 1122 (5) ундецен-1; 625 (3). Нет интенсивн частот, кроме частоты 625—635 (3), в области 600—800, в области 1140—1200 и 1310—1400. Дополнительная проверка: 820—840, 910, 1020 (бутен-1) → 1090 (ундецен-

Характерные признаки, отличающие нормальные алкены друг от друга:

Бутен-1	1020 (10)	1070 (8)	1260 (12)
Пентен-1	1045 (10)	1095 (7)	1232 (9)
Гексен-1	1058 (8)	1105 (6)	1220 (4)
Гептен-1	1074 (12)	1107 (8)	1210 (2)
Октен-1	1082 (8)	1114 (6)	—
. . . .	. . . .	. . . .	. . .
Ундецен-1	1095 (3)	1122 (5)	—

2-я группа (нормальные алкены, двойная связь которых не на краю цеп 1650 — 1670 (60); 1300 (30); 1070 (8)—1122 (5); 1020 (10)—1095 (4); 820—840. Нет инт сивных частот в области 600 — 800. Отсутствует частота ~1415.

Частоты, определяющие место двойной связи в цепочке атомов углерода:

Две	связи	С—С	после	двойной	1020 (10) 1070 (10)
Три	»	С—С	»	»	1045 (10) 1095 (7)
Четыре	»	С—С	»	»	1058 (8) 1105 (6)
Пять	связей	С—С	»	»	1074 (12) 1107 (8)
Шесть	»	С—С	»	»	1082 (8) 1114 (6)
Девять	»	С—С	»	»	1095 (3) 1122 (5)

Частота 1380 характеризует двойную связь после второго атома углерода.

3-я группа: частоты 1095—1125, 1160 характеризуют простое разветвле ; частоты 1095 — 1125, 1160, 955 — разветвление на краю цепи . Значе частоты 1095 — 1125, определяющее число связей С—С от разветвления до двой связи:

Одна	связь	С—С	от	разветвления	до	двойной	1095—1100
Две	связи	С—С	»	»	»	»	1100
Три	»	С—С	»	»	»	»	1118
Четыре	»	С—С	»	»	»	»	1123

4-я группа: частоты ~1415, ~1385 характеризуют простое разветвление у дв ной связи, когда двойная связь на краю цепи ; частоты ~1385 и ~1360 хар теризуют разветвление у двойной связи, когда двойная связь находится после в рого атома углерода .

5-я группа: частоты 1130 — 1155, 1160 — 1170, 1180 — 1190 — комплекс . Кр ние значения частот: 1130, 1160, 1180 характеризуют этот комплекс у двойной св ; частоты 1155, 1170, 1190 — комплекс, достаточно удаленный от двойной св .

6-я группа: интенсивные частоты 750, 925 и в области 1180 — 1240 характеризу сложное разветвление на краю цепи (исключение — короткая цепь 7 670, 910, 940 и в области 1180 — 1240 — сложное разветвление не на краю цепи

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЛКЕНОВОЙ МОЛЕКУЛЫ ПО ЕЕ СПЕКТРУ

В табл. 5 приведены характерные признаки спектров различных пов алкеновых молекул. Знание этих характерных особенностей не толь облегчит проведение молекулярного спектрального анализа данн вида соединений, но и позволит проводить анализ чистого вещест Приведем несколько примеров анализа индивидуального вещества п помощи указанной таблицы.

1. Имеем препарат с точкой кипения 60—75°. Частоты: 582(4), 702(4), (3), 854(10), 892(12), 911(7), 972(7), 1045(13), 1093(7), 1208(4), 1266(30), 9(7), 1457(35), 1666(60) (спектр 12).

Значение частоты 1666 и отсутствие частоты 1415 указывает, что двой- ы связь — не на краю цепи. Частота 1379 характеризует группу $_3$—CH=CH—. Значения частот 1045 и 1093 характеризуют три зи C — C после двойной. Следовательно, спектр должен принад- кать молекуле гексена-2 (CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—CH_3). Точка ления этого вещества 68°, лежащая в пределах нашей фракции, лишь тверждает это. Частоты 1666, 1266 и 972 указывают на то, что спектр инадлежит цис-изомеру молекулы, т. е. молекуле, имеющей строение ^\^.

2. Имеем препарат с точкой кипения 115—130°. Частоты: 597(1), 5(0), 779(0), 826(9), 877(5), 897(6), 928(1), 970(10), 1022(2), 1061(11), 72(11), 1102(6), 1204(2), 1240(4), 1266(12), 1300(9), 1440(18), 1459(14), 59(20), 1675(6) (спектр 29).

Значения частот 1659, 1675 и отсутствие частоты 1415 указывают, что йная связь — не на краю цепи. Отсутствие частоты 1380 указывает, что йная связь — не после второго атома углерода. Частоты 1102 и 1061 рактеризуют четыре связи C—C после двойной, а частоты 1072 и 22 — две связи C—C после двойной. Следовательно, спектр должен инадлежать молекуле октена-3, имеющей строение ^^^. Точка пения этого вещества, лежащая в пределах нашей фракции, подтвер- ает полученный вывод. Частоты 1659, 1266 и 970 характеризуют цис- мер, а частоты 1675 и 1300 — транс-изомер. Исследуемое вещество едставляет собой смесь цис- и транс-изомера октен-3.

3. Имеем препарат с точкой кипения 45—60°. Частоты: 653(3), 762(11), 3(14), 899(7), 1027(7), 1093(8), 1153(3), 1294(36), 1425(14), 1647(50) пектр 16).

Частоты 1647 и 1425 характеризуют двойную связь на краю цепи. сутствие частоты 1380 показывает, что группы CH_3 у двойной связи нет, е. ближайшее окружение двойной связи должно быть следующее: CH_2 = =CH—. Частоты 1093, 1153 и отсутствие частоты 955 характеризует остое разветвление не на краю цепи. Значение частоты 1093 указывает, о это разветвление находится через одну связь C—C от двойной связи. озможны вещества ^|^ или ^|^/. Точка кипения первого вещества жит в пределах нашей фракции.

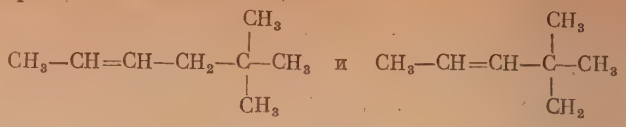
4. Имеем препарат с точкой кипения 170—185°. Частоты: 581(1), 0(0), 702(1), 729(0), 750(2), 794(0), 824(7), 873(3), 895(5), 931(3), 970(6), 5(0), 1014(0), 1054(7), 1107(7), 1154(1), 1221(3), 1263(10), 1292(3), 37(9), 1456(8), 1656(12) (спектр 36).

Частота 1656 и отсутствие частоты 1415 указывает на то, что двойная язь — не на краю цепи. Отсутствие частоты 1380 указывает, что двойная язь находится и не после второго атома углерода. Значение частот 1054 и 07 характеризуют четыре связи C—C после двойной. Отсутствие других тенсивных частот в этой области указывает на то, что имеется по инаковому числу связей C—C от двойной, т. е. спектр должен инадлежать молекуле децена-5 (CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH— —CH_2—CH_2—CH_2—CH_3). Частоты 1656, 1263 и 970 характеризуют ис-изомер. Точка кипения этого вещества, лежащая в пределах на- ей фракции, подтверждает вывод.

5. Имеем препарат с точкой кипения 70—85°. Частоты: 688(4), 744(70), 7(4), 924(20), 961(9), 1027(7), 1075(3), 1209(20), 1239(9), 1304(7), 1377(5), 57(25), 1664(45) (спектр 25).

Частоты 744, 924, 1209 и 1239 характеризуют сложное разветвление. астота 924 указывает, что это разветвление находится на краю цепи. астота 1664 и отсутствие частоты 1415 указывает, что двойная связь — на краю цепи. Частота 1377 характеризует двойную связь после второ-

го атома углерода. Возможны вещества



Точка кипения второго вещества (76°) лежит в пределах нашей фракци

Автор выражает глубокую благодарность проф. Б. И. Степано и проф. М. А. Ельяшевичу за ценные советы и внимание к настоящ работе.

ВЫВОДЫ

1. Найдены характеристические частоты спектров н-алкенов и нек торых типов разветвленных алкенов. Указаны также частоты, опред ляющие место положения двойной связи в цепочке атомов углерода.

2. Дана таблица характеристических частот алкенов, позволяющ произвести анализ индивидуального вещества по его спектру.

Спектры

1. Этилен [7]. 2. Пропен [10]. 3. Бутен-1 [10]. 4. Цис-бутен-2 [10 5. Транс-бутен-2 [10]. 6. 2-Метилпропен [10]. 7. Пентен-1 [8]. 8. Ци пентен-2 [11]. 9. Транс-пентен-2 [11]. 10. 2-Метилбутен-1 [11]. 11. Ге сен-1 [8]. 12. Цис-гексен-2 [12]. 13. Транс-гексен-2 [12]. 14. Транс-ге сен-3 [12]. 15. 2-Метилпентен-1 [12]. 16. 3-Метилпентен-1 [12]. 17. 4-Мети пентен-1 [12]. 18. 2-Метилпентен-2 [12]. 19. Цис-4-метилпентен-2 [12 20. Транс-4-метилпентен-2 [12]. 21. 2,3-Диметилбутен-1 [11]. 22. 3,3-Д метилбутен-1 [11]. 23. Гептен-1 [8]. 24. 4,4-Диметилпентен-1 [12]. 25. Ци 4,4-диметилпентен-2 [12]. 26. Транс-4,4-диметилентен-2 [12]. 27. Октен [8]. 28. Октен-2 [14]. 29. Октен-3 [13]. 30. Октен-4 [13]. 31. 2-Метилге тен-1 [15]. 32. 6-Метилгептен-1 [15]. 33. 2-Метилгептен-3 [13]. 34. 2,3, триметилпентен-1 [11]. 35. 2,4,4-триметилпентен-2 [11]. 36. Цис-децен [13]. 37. 2,6,6-триметилпентен-1 [11]. 38. Ундецен-1 [8]. 39. Гексадиен-1, [16]. 40. Гексадиен-2,4 [16]. 41. 2,5-Диметилгексадиен-2,4 [16].

Ленинградский индустриальный институт

Поступила 16.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Бажулин, А. Ф. Плате, О. П. Солотова, Б. А. Казан ский, Изв. АН СССР, сер. хим., № 13, 1941.
2. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, **15**, 866, 1941.
3. М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, **17**, 145, 194 ДАН, **32**, 481, 1941.
4. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, **19**, 43, 1945.
5. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, **19**, 497, 1945.
6. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, **20**, 917, 1946.
7. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степано Колебания молекул, ГИТТЛ, 1949.
8. П. А. Бажулин и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физич., **21**, 45 1947.
9. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии., **15**, 78, 1941.
10. К. Кольрауш. Спектры комбинационного рассеяния, ИИЛ, 1952.
11. M. R. Fenske, W. G. Braun, R. V. Wiegand, Anal. Chem., 1 700, 1947.
12. M. R. Fenske, W. G. Braun, Anal. Chem., **22**, 1074, 1950.
13. J. Goubeau, H. Seifert, Monatsh., **79**, 469, 1948.
14. F. Gleveland, Journ. Chem. Phys., **11**, 1, 1943.
15. F. Gleveland, Journ. Chem. Phys., **11**, 227, 1943.
16. В. М. Татевский, Е. Г. Трещова, В. Р. Скварченк Р. Я. Левина, Журн. физ. химии, **23**, 657, 1949.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВОГО ЖЕЛЕЗА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. Д. Данков и *Н. К. Андрущенко*

В современной технике широко используются изделия из порошкового металла. Во многих случаях эти изделия работают в условиях высокой температуры (например, сердечники индукционных катушек, пористые металло-керамические подшипники и др.). Вместе с тем сведения о поведении такого рода изделий весьма ограничены.

Опубликованные работы, содержащие результаты кинетических, рентгенографических и электронографических исследований процессов окисления при повышенных температурах, характеризуют в основном поведение массивного железа [1]; и лишь ограниченное число работ относится к проблеме окисления железных порошков [2].

Учитывая большое значение вопроса о поведении изделий из порошкового железа при повышенных температурах, в нашей лаборатории было проведено исследование процессов окисления этих изделий с целью выяснения характерных особенностей их поведения при взаимодействии с атмосферным воздухом. Для сопоставления был проведен ряд опытов по окислению железного порошка, из которого изготовлялись порошковые изделия, исследовавшиеся нами, и изделий из массивного железа.

В настоящей работе приводятся некоторые кинетические и структурные данные, характеризующие процесс окисления порошковых изделий при высоких температурах.

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

Материалом для исследования служили:

1) Изделия из порошкового железа, спрессованные из механически измельченного железа типа «Армко» и спеченные в нейтральной атмосфере при температуре 900° С. Они представляли собою цилиндрики высотою 5—5,5 мм, диаметром 8 мм. Видимая поверхность их была близка к величине 2,3—2,5 см². Истинная поверхность образцов определялась по методу получения изотерм адсорбции азота при температуре его кипения [3] и для каждого цилиндрика выражалась величиной 900—1000 см². Пористость изделия была равна 25%.

2) Железный порошок, из которого изготовлялись вышеуказанные изделия, отожженный в нейтральной атмосфере при температуре 900° С. Порошок представлял собою смесь частиц неправильной формы с линейными размерами $\leqslant$0,5 мм.

3) Цилиндрики из массивного железа (спектрально чистого) высотою 4,5—5 мм и диаметром 9,54 мм. Эти образцы исследовались только при температурах 600, 800 и 1000° С, так как при более низких температурах привес был слишком мал.

Для опытов использовалась электрическая трубчатая печь с внутренним диаметром 5 см, длиною 75 см. Температура печи регулировалась при помощи контактного гальванометра с точностью ±10°С.

Образцы взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,1 мг, затем помещались в корзиночки из платиновой проволоки или в кварцевые тигельки и подвешивались в ряд по длине печи, нагретой заранее до нужной температуры, на протяжении приблизительно 10—15 см в центральной ее части. При этом крайние образцы находились на расстояниях не менее 30 см от концов печи; спустя 1—3 мин. образцы принимали температуру печи. Через определенные промежутки времени (30 мин.) образцы последовательно вынимались, охлаждались до комнатной температуры в эксикаторе над хлористым кальцием и взвешивались. Во время пребывания образцов в печи доступ воздуха к ним ничем не затруднялся, хотя и не осуществлялось непрерывное его просасывание вдоль трубы печи, что приближало опыт к условиям естественного соприкосновения образцов с воздухом при повышенных температурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИВЕСА ОБРАЗЦОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ

Окисление проводилось в течение 2 час. с измерением прироста веса образцов через каждые 30 мин. Предполагалось, что образцы, взятые для исследования, совершенно идентичны по своей микроструктуре и по величине видимой и истинной поверхности, и поэтому последовательно во времени определение привеса отдельных образцов серии, выдерживаемых при заданной температуре, могло дать зависимость скорости окисления исследуемого материала от времени.

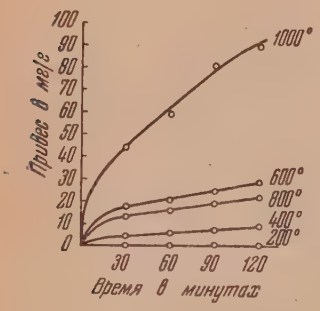


Рис. 1. Прирост веса образцов из порошкового железа, выраженный в мг/г

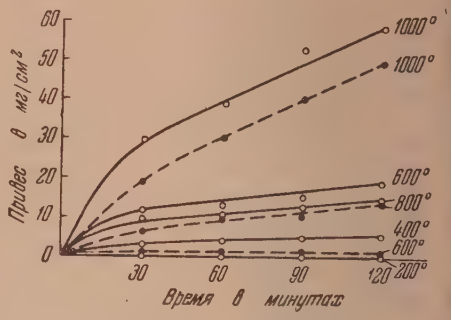


Рис. 2. Прирост веса образцов, выраженный в мг/см² видимой поверхности; пунктир—для массивного железа, сплошные линии — для порошкового железа

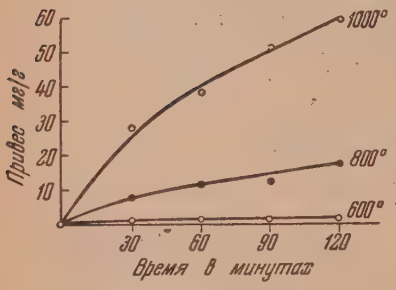


Рис. 3. Прирост веса образцов из массивного железа, выраженный в мг/г

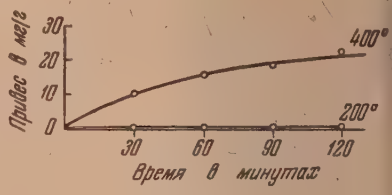


Рис. 4. Прирост веса образцов из железного порошка, выраженный в мг/г

Следует отметить, что, несмотря на тщательное соблюдение условий опыта, наблюдались некоторые колебания привеса отдельных образцов (до 12% для температур 600 и 800° С и до 2% для температур 400 и 1000°С)* зависящие от случайных особенностей образцов, не поддающихся контролю в условиях наших наблюдений. Учитывая отмеченный разброс значений экспериментальных данных, кривые на рис. 1, 2, 3, 4 построены по средним значениям из большого числа наблюдений.

Ниже приводятся кривые увеличения веса образца в миллиграммах рассчитанные на 1 г вещества и на 1 см² видимой поверхности, получен-

---

* Указанные значения ошибки получены нами по формуле $\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i}{n-1}$, где ε_i — i-е отклонение от среднего значения, σ — средняя квадратичная ошибка.

Рис. 5. Рентгенограмма от порошка железа, прогретого на воздухе при температуре 200° С в течение 2 час.

Рис. 6. Рентгенограмма от изделия из порошкового железа, прогретого на воздухе при температуре 400° С в течение 5 час.

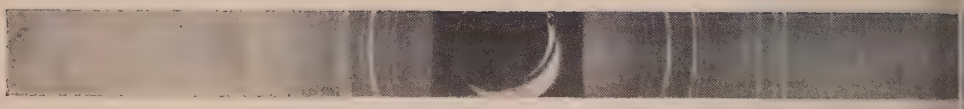
Рис. 7. Рентгенограмма от изделия из порошкового железа, прогретого на воздухе при температуре 600° С в течение 5,5 час.

Рис. 8. Рентгенограмма от изделия из порошкового железа, прогретого на воздухе при температуре 800° С в течение 3,5 час.

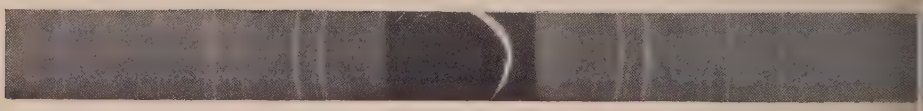
Рис. 9. Рентгенограмма от порошка железа, прогретого на воздухе при температуре 1000° С в течение 2 час.

Рис. 10. Фазовый состав внешнего слоя окалины, возникающей на порошковом железе при окислении его на воздухе при температуре 800° С. Быстрое охлаждение образца (в эксикаторе)

11



12



13

14

15

Рис. 11. Фазовый состав среднего слоя окалины, возникающей на порошковом железе при окислении его на воздухе при температуре 800° С. Быстрое охлаждение образца (в эксикаторе)

Рис. 12. Фазовый состав внутреннего слоя окалины, возникающей на порошковом железе при окислении его на воздухе при температуре 800°С. Быстрое охлаждение образца (в эксикаторе)

Рис. 13. Фазовый состав внешнего слоя окалины, возникающей на порошковом железе при окислении его на воздухе при температуре 800° С. Медленное охлаждение образца после окисления (в выключенной печи)

Рис. 14. Фазовый состав среднего слоя окалины, возникающей на порошковом железе при окислении его на воздухе при температуре 800° С. Медленное охлаждение образца после окисления (в выключенной печи)

Рис. 15. Фазовый состав внутреннего слоя окалины, возникающей на порошковом железе при окислении его на воздухе при температуре 800° С. Медленное охлаждение образца после окисления (в выключенной печи)

при окислении при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000° С образ- из порошкового железа (рис. 1 и 2 — сплошные линии) и образцов массивного железа (рис. 2 и 3 — пунктирные линии) и при 200 и 400° С лезного порошка (рис. 4). Изменения в весе при окислении порошка леза при температурах 600, 800 и 1000° С получались приблизительно днаковыми: от 150 мг/г за 30 мин. окисления до 300 мг/г за 120 мин. сления. Независимость привеса от температуры в этом интервале ясняется, повидимому, тем, что, начиная с 600° С и выше, порошок, нутый из печи, оказывался спеченным тем больше, чем выше была тем- атура окисления, и, следовательно, при более высокой температуре ступ кислорода к поверхности внутренних зерен порошка оказывался ее затрудненным по сравнению с более низкими температурами. Таким разом усиливающее окисление влияние температуры компенсировалось меньшением количества кислорода, достигающего поверхности внутрен- зерен порошка.

ТОЛЩИНА ОКИСНЫХ СЛОЕВ НА ПОРОШКОВЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Толщина окисного слоя (окалины) на поверхности изделия вычисля- ть на основе данных измерения размеров изделий (диаметров цилинд- ров) до окисления, после окисления и после удаления окисного слоя. некоторых опытах окисный слой после отделения мог быть подвергнут посредственному измерению микрометром.

В табл. 1 приведены увеличения линейных размеров изделий из по- шкового железа при окислении и приблизительные толщины возникаю- й на них окалины.

Таблица 1

мпература окисления в °С	200	400		600		800		1000	
мя окисления в ми- утах	120	30	120	30	120	30	120	30	120
личение диаметра разца в % к перво- чальному	0	0	0,1	0	0,4	0,5	1,5	3,8	6,4
щина слоя окалины мм	—	—	0,005	—	0,03	—	0,1	0,5—0,6	

Следует отметить, что пористость окислявшегося при 1000° С изделия порошкового железа, измеренная после удаления с него окалины, казалась равной 28%. Таким образом в результате окисления пористость порошкового металла повысилась.

После прогревания образцов из порошкового железа на воздухе при 0° С поверхность их принимала золотистую окраску. Окисный слой телить от образца не удавалось.

Поверхность образцов, окислявшихся при 400° С, приобретала желто- ый тон; окалина с трудом соскабливалась с поверхности образца.

Окисление при температуре 600° С придавало поверхности образца ный, почти черный цвет с рыжими пятнами. Окалина плохо отделя- ть от образца.

Окисление при 800° С сообщало окалине желто-серый цвет с красным тивом и с отдельными пятнами на поверхности. В этом случае окалина ко отделяется мелкими кусочками (внешний слой окалины); средний й окалины очень прочный, гладкий, серого цвета, откалывается боль- ми пластинами, плохо поддается растиранию в порошок; внутренний й окалины представляет собою мелкий рыхлый черный порошок.

Цвет окалины, возникающей при 1000° С, равномерно сизо-серый, клый. Окалина легко отделяется от образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Слой окалины, возникающий на поверхности изделий из порошков железа, исследовался рентгенографически по методу Дебая в лучах А железа. Железная окалина отделялась от образцов, растиралась в п рошок и формировалась в столбики диаметром 1 или 2 мм. Так как с обра цов, окислявшихся при 200° С, окалину снять не удавалось, то сведен о природе ее были получены на основе данных по окислению железно порошка при 200° С. В итоге рентгенографического исследования бы установлено, что при 200° С (рис. 5) заметного количества окисла не об зуется, при 400° С (рис. 6) в заметных количествах образуется только м нетит Fe_3O_4, при 600° С (рис. 7) преимущественно возникает магнет но в значительном количестве присутствует также закись железа F и слабо заметно наличие гематита α-Fe_2O_3, при 800° С (рис. 8) об зуются в равной мере магнетит и закись железа и незначительное ко чество гематита, при 1000° С (рис. 9) фазовый состав окалины, воз кающей на изделии из порошкового железа, таков же, как и при 800°

Таблица

Фазовый состав окалины, возникающей на изделии из порошкового железа повышенных температурах

T °C	Средний состав	Внешний слой	Средний слой	Внутренний слой	Примечан
200	α-Fe	—	—	—	
400	Fe_3O_4; α-Fe	—	—	—	
600	Fe_3O_4; FeO; α-Fe_2O_3	—	—	—	
800	Fe_3O_4; FeO; α-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3; Fe_3O_4	α-Fe_2O_3; Fe_3O_4; FeO	FeO; Fe_3O_4	Медленн охлажде
		α-Fe_2O_3; Fe_3O_4	Fe_3O_4; FeO	FeO; Fe_3O_4	Быстро охлажде
1000	Fe_3O_4; FeO; α-Fe_2O_3	—	—	—	

С изделий из железного порошка, окислявшихся при температу 800° С, удалось послойно снять окалину (три слоя) и рентгенографичес обследовать их для случая а) медленного охлаждения образца после ок ления (рис. 10—12) и б) быстрого охлаждения образца после окислен (рис. 13—15). Оказалось, что в зависимости от удаления слоев окали от поверхности неокисленного (или слабо окисленного) железа ее фа вый состав был различным, а именно: в случае медленного охлажден образца после окисления во внутренних слоях окалины не обнаруживает гематита, тогда как во внешних слоях отсутствует закись желе Аналогичный результат получен и в случае быстрого охлаждения образ после окисления; однако достаточно четко можно увидеть, что в посл нем случае во внутренних слоях окалины сохраняется большее коли ство закиси железа, которая, как известно, неустойчива при темпе турах ниже 500° С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Указанный выше значительный разброс экспериментальных данн по привесу образцов, обусловивший необходимость использован усредненных данных большого числа опытов, не является случайны а связан со специфическими особенностями окисления порошкового металла, резко отличающими его от массивного металла. К этому заклю нию привели следующие наблюдения и анализ специальных условий п никновения кислорода к окисляемой поверхности порошкового метал

Для всех случаев окисления образцов порошкового железа при температурах выше 400° С было установлено, что на видимой поверхности образца спустя уже некоторое время (0,5 — 1 час) возникает корка из окиси металла, тогда как видимого изменения металла внутри образца не обнаруживалось. Отсюда следует, что окисление порошкового металла происходило со скоростью, не пропорциональной всей (внешней и внутренней) поверхности образца, а сосредотачивалось у его внешней поверхности. В зависимости от той или иной плотности образующейся окалины процесс окисления внутренних областей образца в этих условиях может протекать замедленно и в предельном случае осуществляться только посредством диффузии компонентов реакции (кислорода и металла) через слой плотной окиси железа.

Качественная картина окисления порошкового металла может быть описана следующим образом. В начальные моменты времени воздух при большом парциальном давлении кислорода (около 150 мм рт. ст.) находится в соприкосновении с поверхностью всех пор образца, и процесс окисления происходит с той скоростью, которая наблюдается для соответствующей поверхности массивного металла. Однако очень скоро воздух во внутренних порах окажется неравноценным наружному воздуху по содержанию кислорода. Если в наружном воздухе практически не изменяется первоначальное содержание кислорода, то во внутренних порах парциальное давление кислорода уменьшится за счет потребления его на окисление железа; уменьшение содержания кислорода будет тем более значительным, чем дальше удалены поры от видимой поверхности образца. Это произойдет вследствие того, что свободный приток воздуха в поры невозможен благодаря присутствию там остаточного азота. В этом случае приток кислорода будет происходить главным образом за счет значительно более медленного процесса диффузии кислорода в порах от наружной поверхности образца через слой азота с пониженным содержанием кислорода. Чем больше глубина поры, тем более затруднен доступ в нее кислорода. Доступ кислорода также значительно снижается ввиду малого сечения пор, по которым должен пройти диффундирующий кислород.

Таким образом неравноценность скорости подвода кислорода к внешним и внутренним областям образца должна привести к преимущественному окислению его поверхностного слоя. Ввиду того что окись металла имеет больший объем, чем исходный металл, при интенсивном окислении наружной части образца сечение поверхностных пор будет интенсивно уменьшаться, пока они полностью не закроются образовавшейся окисью. Вместе с этим должно происходить быстрое уменьшение притока кислорода к внутренним порам, т. е. затухание процесса окисления внутренних областей образца.

Такая схема окисления подтверждается и тем, что диаметры цилиндриков из порошкового железа, окислявшихся при температуре 600° С, увеличились меньше, чем диаметры цилиндриков, окислявшихся при температуре 800° С, в течение одинакового времени, хотя прирост веса в первом случае больше, чем в последнем.

Из приведенных рассуждений вытекает заключение о весьма большом значении для всего процесса окисления порошковых изделий начальной стадии образования окиси металла. Здесь являются существенными даже незначительные различия в структуре поверхностных пор, небольшие отклонения в скорости нагрева образца до заданной температуры, малые отклонения режима прессовки, определяющего характер и величину пор. Указанные различия в качестве и условиях окисления отдельных образцов и их резкое влияние на конечный результат всего процесса окисления дают объяснения упомянутым раньше колебаниям привеса образцов.

Влияние начальных условий окисления можно показать на следующем

примере: если поместить образцы в холодную печь и затем нагревать их, то привесы к моменту нагрева образца до заданной температуры будут больше, чем привесы, полученные при окислении образца в течение того же промежутка времени при заданной температуре. Ниже приводится табл. 3 сравнений привесов образцов при различных режимах окисления.

Таблица 3

Время окисления в минутах	Температура окисления в градусах С	Привес образца в мг/г
30	от 20 до 400	1
30	» 400 » 400	4
45	» 20 » 600	26
45	» 600 » 600	19
70	» 20 » 800	37
70	» 800 » 800	17
100	» 20 » 1000	61
100	» 1000 » 1000	83

Приведенные в этой таблице данные выявляют особенность окисления изделий из порошкового железа, связанную с его пористостью.

ВЫВОДЫ

1. В данной работе получены количественные данные, характеризующие скорость окисления изделий из порошкового железа при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000°С по методу определения привеса образцов. Скорость окисления может быть охарактеризована законом параболического типа.

2. Рентгенографически установлено, что фазовый состав окалины, образующейся при различных температурах окисления порошкового железа, соответствует фазовому составу окалины, образующейся на массивном железе.

3. В области температур около 800° С скорости окисления массивного и порошкового железа мало отличаются друг от друга.

4. Рассмотрение полученных данных позволяет развить картину окисления порошкового железа, в механизме которого большую роль играют, во-первых, начальные условия окисления и, во-вторых, условия диффузии кислорода в поры, заполненные оставшимся в них азотом. При медленном нагревании образца окисление происходит более интенсивно, чем при быстром, так как в условиях быстрого нагревания устья пор быстро закупориваются вследствие интенсивного развития окислов на поверхности металла, после чего порошковое железо окисляется как массивное.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
17.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, отд. математ. и естеств. наук, 1225, 1938. В. И. Архаров, Окисление металлов при высоких температурах, Металлургиздат, М., 1945, Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. Л. Гольдберг, Журн. физ. химии, 20, 789, 1946.
2. А. А. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 392, 1944. Н. Шумилова и Р. Х. Бурштейн, ДАН, 61, 475, 1948.
3. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИИЛ, Москва, 1948.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИФЕНИЛАМИНА НА СИЛИКАТНЫХ ГЕЛЯХ

А. И. Сидорова

Изучение спектров поглощения адсорбированных молекул дает материал для выяснения как природы адсорбционного взаимодействия, так и строения поверхности твердого тела. Исследование тонкой структуры поверхности активных адсорбентов и катализаторов, представляющее большой научный и практический интерес, производится различными физическими и химическими методами, как, например, измерением кинетики и равновесия адсорбции, манометрическими, электронографическими, магнитными измерениями и др.

В нашей лаборатории была поставлена задача применить спектральный метод к исследованию свойств и поведения газообразных молекул, адсорбированных на практически важных объектах, типа силикатных адсорбентов различного происхождения.

Некоторые предварительные результаты, а также краткое описание применяемой спектрофотометрической методики были опубликованы ранее [1]. В настоящей статье излагается сравнительное исследование пяти адсорбентов: природных алюмосиликатов — бентонита естественного и бентонита, очищенного электродиализом; синтетического алюмосиликатного геля (применяемого в качестве катализатора), обычного силикагеля и аэрогеля силикагеля.

Для адсорбции были выбраны простейшие ароматические амины: дифениламин, метилдифениламин, диметилпарафенилендиамин и др. Эти соединения легче вступают в различные взаимодействия с другими частицами по сравнению с бензолом и его аналогами, обладают достаточной упругостью пара, хорошо адсорбируются на окисных адсорбентах и имеют более удобные по расположению спектры поглощения в близкой ультрафиолетовой области. Кроме того, в литературе известно интенсивное окрашивание, наблюдаемое при адсорбции из раствора ароматических аминов на различных материалах [2], что свидетельствует о происходящем при этом существенном изменении нормального спектра поглощения молекулы амина.

Для проведения исследования в возможно более чистых условиях в настоящей работе использовалась адсорбция паров аминов в высоком вакууме.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вакуумная установка обычного типа с трехступенчатым ртутным диффузионным насосом позволяла достигать разрежения 10^{-4} мм рт. ст. Кюветы, в которые насыпался порошкообразный адсорбент, для проведения измерений спектров поглощения в рассеянном свете имели устройство, изображенное на рис. 1 и в большинстве случаев изготовлялись из увиолевого молибденового стекла, позволяющего вести спектроскопические наблюдения и в ультрафиолетовой области (до 250 mμ).

Заранее очищенный многократной перегонкой в вакууме твердый порошкообразный амин в левом отростке сосуда снова перегонялся несколько раз и после тренировки адсорбента пропускался над ним в парообразном состоянии. Порошок адсорбента, насыпанный в плоскую круглую кювету *К*, во время тренировки подогревался трубчатой прозрачной печкой *П*, причем температура тренировки измерялась термопарой медь-константан, прижатой снаружи к стенке сосуда. В зависимости от свойств адсорбента и от требований каждого данного опыта, эта температура менялась от

150 до 400° С. Пары амина приводились в соприкосновение с адсорбентом, как правило, сравнительно кратковременно — не более часа.

Наша установка допускает фотометрирование образцов, находящихся под откачкой в соединении с насосами. Однако при продолжительных измерениях это вносило большие осложнения и применялось лишь в некоторых случаях. После окончания адсорбционного опыта кювета с порошком обычно отпаивалась от установки с двух концов и в виде такого удобного в обращении «образца» (рис. 1) подвергалась спектрофотометрированию.

Применявшиеся газы добывались нагреванием в вакууме: 1) $KMnO_4$ для получения кислорода, 2) $CuSO_4 \cdot nH_2O$ для получения паров воды и 3) $NH_4Cl + CaO$ для получения аммиака. Кислород просушивался пропусканием через ловушку, опущенную в жидкий воздух; аммиак — многократным пропусканием через натронную известь.

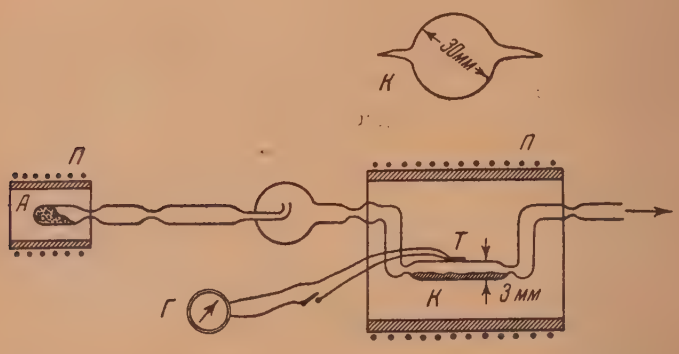


Рис. 1. Сосуд для вакуумной адсорбции дифениламина на порошкообразном адсорбенте. *К* — кювета с порошком, *А* — амин, *П* — печки для нагревания амина и адсорбента, *Т* — термопара, *Г* — гальванометр

Устройство применявшейся спектрофотометрической установки, охватывающей область от 250 до 800 mμ, в части, относящейся к видимой области, описано ранее [1]. Для измерений в ультрафиолетовой области она пополнена кварцевым монохроматором Хильгера, светосилы 1 : 6 и в качестве источника света водородной лампой ГОИ, мощностью 40 W. Сурьмяно-цезиевый фотоэлемент и усилитель постоянного тока остаются теми же, что и для видимой области спектра. Употреблявшаяся ранее [1] как эталон сравнения серая керамическая пластинка не пригодна для коротковолновой области и заменяется там слоем MgO. В применяющейся сейчас установке эталон сравнения отсутствует и проводится непосредственное сравнение интенсивности (I) светового потока данной длины волны, рассеянного от образца, содержащего адсорбированный амин, и интенсивности (I_0) потока, рассеянного от чистого образца.

На всех приводимых ниже графиках по горизонтали выдержан один и тот же масштаб для длин волн. По вертикали откладывается I/I_0 — отношение световых потоков, рассеянных от двух сравниваемых образцов. Шкала этого отношения нами не указывается, так как она несущественна для наших целей и различна для отдельных кривых и для частей кривых, промеренных на различных установках (например, в ультрафиолетовой области на нашей установке, в видимой области на АСФ). Для удобства сравнения кривые смещены одна относительно другой по вертикали.

На полученных таким образом спектральных кривых коэффициента диффузного отражения максимумы полос поглощения изображаются в виде минимумов этих кривых. Трудности спектральных измерений диффузно рассеивающих порошков не допускают количественных выводов о глубине минимума диффузного отражения, т. е. высоте максимума поглощения. Однако длины волн максимумов поглощения, как показали наши многочисленные проверочные измерения, хорошо воспроизводимы и могут считаться вполне надежными с точностью до ± 10 mμ. Существенным источником ошибок измерений является несовершенство сте-

кювет и сыпучесть неравномерно окрашиваемого адсорбцией порошка. Оба эти обстоятельства сильно влияют на ход спектральной кривой, не сказываясь на положении максимумов поглощения.

Для оценки воспроизводимости и правильности показаний нашей установки в видимой области, а также для ускорения работы были проведены сравнительные измерения ряда образцов на спектрофотометре Бекмана с насадкой для диффузного отражения и на автоматическом спектрофотометре АСФ с интегрирующим шаром [3]. Сопоставление первых обнаружило хорошее совпадение положения максимумов погло-

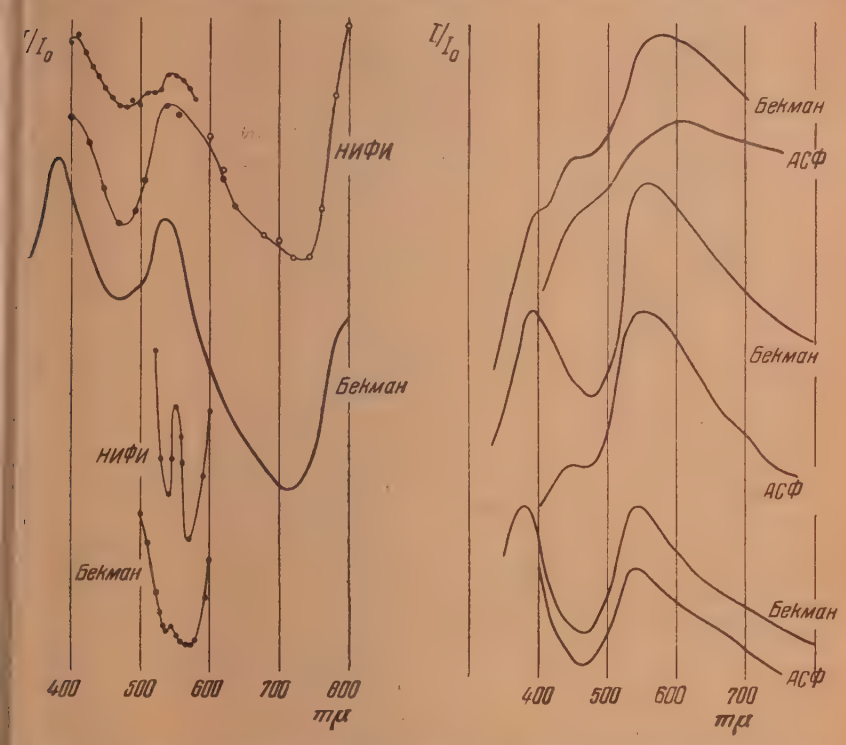


Рис. 2. Сравнение спектральных кривых, снятых для одних и тех же образцов на нашей установке (НИФИ), на спектрофотометре Бекмана и на автоматическом спектрофотометре АСФ

рния и большую чувствительность нашей установки (рис. 2). Аналогичное сравнение в ультрафиолетовой области было невозможно, так к ни АСФ, ни спектрофотометр Бекмана не приспособлены для измерений диффузного рассеяния в коротковолновой области. АСФ регистрирует спектры лишь в области от 400 до 750 mμ, а спектрофотометр Бекмана снабжен водородной лампой малой мощности, недостаточной для измерений рассеянного света в ультрафиолетовой области короче 0 mμ.

ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ранее опубликованной работе [1] приведена спектральная кривая хода коэффициента диффузного отражения света от огланлинского бентонита, несущего адсорбированный дифениламин. Она содержит характерные максимумы поглощения у 680 и 500 mμ. Эта кривая, многократно воспроизводившаяся при повторных более детальных измерениях,

дополнена в настоящей работе измерениями в ультрафиолетовой облас обнаружившими два максимума поглощения у 300 и 380 mμ (рис.

Для выяснения влияния адсорбента на положение этих максимум поглощения были произведены аналогичные адсорбционные опыты с последующим фотометрированием с четырьмя другими силикатными гелям более простой структуры: силикагелем, аэрогелем силикагеля, алюм силикатным катализатором, а также с бентонитом, прошедшим обраб ку электродиализом.

Естественный бентонит, имевшийся в нашем распоряжении*, был в виде доволь плотных кусков. После измельчения в фарфоровой ступке он просеивался через си содержащее 325 отверстий на 1 см² и затем непосредственно перед каждым опытом п сушивался на воздухе в течение 1—2 ч. в сушильном шкафу при температуре 1 С. Далее, бентонит подвергался вакуум тренировке, как правило, в течение 3 ч при нагревании до 150° С. В отдельн случаях откачка и нагревание продолж лись значительно дольше (около 12 час но было установлено, что длительно откачки сверх 3 час. не влияет на исс дуемую нами цветную реакцию, прои дящую при адсорбции паров амина. По шение температуры свыше 150° как воздухе, так и в вакууме приводило сильному потемнению бентонита, меша шему спектроскопическим наблюдения Тем не менее в серии проверочных оп тов, проведенных на бентоните прок ленном в вакууме в течение 3 час. п 400° С, были получены спектральные кр вые, содержащие те же максимумы пог щения, что и для непотемневших образц ставшие лишь несколько более пологим

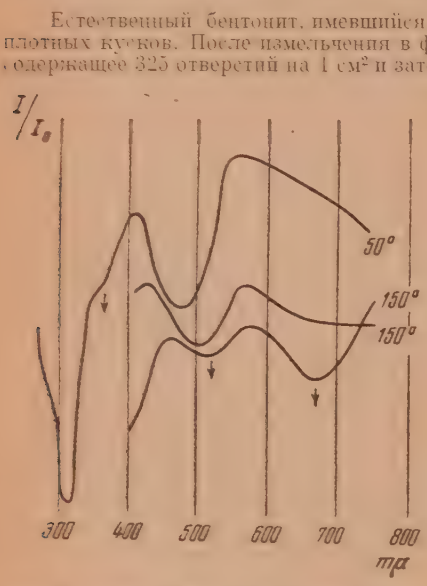


Рис. 3. Бентонит огланлинский. Влияние нагревания на спектр адсорбированного на нем дифениламина

Бентонит огланлинского месторожден был электродиализован при небольш общем напряжении в 800 V (при градие 60 V см). Этот бентонит мы получали у в виде порошка и подвергали дальней обработке точно такой же, как и есте венный бентонит.

Находившийся в нашем распоряжении синтетический алюмосиликатный ка лизатор в виде полупрозрачных бесцветных кусочков сперва прокаливался на возду в тигельной печи при температуре 500° С для устранения возможных органическ примесей без существенного нарушения структуры силиката. После прокалки он и мельчался в фарфоровой ступке и помещался в эвакуируемый сосуд, где тренировал в течение не менее 3 час. при температуре 400° С.

Использованный силикагель для устранения следов железа, обычно в п присутствующих, подвергался кипячению в крепкой серной кислоте до тех пор, по на-глаз не исчезали черные вкрапления. После этого силикагель промывался дести лированной водой до исчезновения кислой реакции в промывных водах; далее вы шивался в сушильном шкафу и затем подвергался такой же обработке, как и алюм силикатный катализатор: прокаливался при 500° С на воздухе, растирался в ступ и тренировался в вакууме при 400° С.

Аэрогель силикагеля был приготовлен в нашей лаборатории Л. Н. Курбатов по описанному им методу [4]. Для устранения возможных следов органических при мес ей образец прокаливался на воздухе при температуре 800° С. Дальнейшая вак умная обработка была такой же, как и в случаях алюмосиликата и силикагеля.

Все пять исследуемых адсорбентов далее подвергались одинаковому описанному выше действию паров амина, причем в случае дифениламин

* Бентониты различных месторождений были нам любезно предоставле Ю. К. Новодрановым. Отдельные небольшие порции огланлинского бентонита бы получены нами из лаборатории акад. П. А. Ребиндера от П. Н. Серб-Сербиной, кот рой мы выносим глубокую благодарность. В наших опытах все свойства этих дв бентонитов были тождественны.

адсорбенты находились при температуре +50° С во избежание концентрации дифениламина. При такой температуре заметное на-глаз окрашивание наблюдалось лишь для электродиализованного бентонита. Окраска естественного бентонита возникает при температуре около 150° С. Алюмосиликатный катализатор окрашивается только в присутствии кислорода (при температуре +50° С) давлением 15 мм рт. ст., а силикагель только в присутствии кислорода, при нагревании до 100° С. На аэрогеле силикагеля ни при каких условиях окраска не наблюдается.

Основные результаты спектрофотометрических измерений исследованных образцов приведены в следующей таблице.

При адсорбции паров дифениламина на естественном бентоните, в согласии с предыдущей работой, установлены четыре характерных максимума поглощения:

300, 380, 500, 680, mμ.

При адсорбции дифениламина на электродиализованном бентоните обнаружены три максимума:

300, двойной 480—520, 720 mμ.

На синтетическом алюмосиликатном катализаторе:

300, 380, 650 mμ.

На силикагеле:

300, 380, слабый 500 mμ.

На аэрогеле силикагеля:

300, 380, 500, 680 mμ.

Самый длинноволновый максимум поглощения паров дифениламина расположен у 280 mμ [5]. В нейтральном растворителе (например, гексане) максимум практически не смещается.

Все эти данные собраны нами в сводный рис. 4, построенный на основании многократно измеренных спектральных кривых [6].

Максимум 300 mμ, встречающийся на всех без исключения спектральных кривых при адсорбции дифениламина на наших объектах и единственный сохраняющийся после дополнительной адсорбции аммиака, несомненно, является максимумом нормальной молекулы 280 mμ, смещенным вследствие возмущения молекулы действием слабых дисперсионных сил когезионной адсорбции.

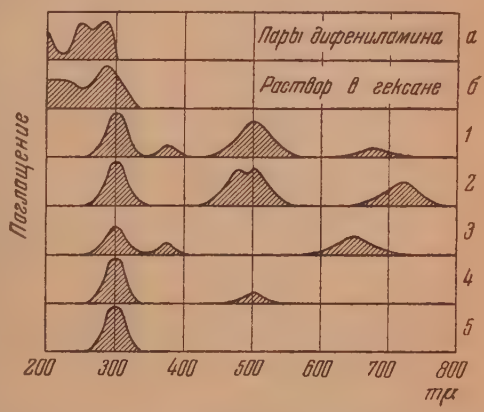


Рис. 4. Схема спектров поглощения, полученных при вакуумной адсорбции дифениламина на пяти сравниваемых адсорбентах. *1* — бентонит естественный, *2* — бентонит электродиализованный, *3* — алюмосиликатный катализатор, *4* — силикагель, *5* — аэросиликагель. *а* — пары дифениламина, *б* — раствор в гексане

Как было обосновано в предыдущих статьях [1], появление максимума у 680 mμ на спектральной кривой адсорбции дифениламина на бентоните и несколько смещенного максимума 650 mμ при адсорбции на алюмосиликатном катализаторе, служит доказательством происходящей при этом ионизации молекулы амина.

Непосредственное спектральное обнаружение ионизации молекулы амина весьма существенно для выяснения природы адсорбционного

взаимодействия и свойств адсорбирующей поверхности. Это явление подробно обсуждалось нами в предыдущих работах [1], где показано, что оно подтверждается рядом экспериментов. Приведенные выше таблица и рис. 4 указывают на связь явления ионизации с каталитической активностью адсорбента. Максимум поглощения ионизованной молекулы

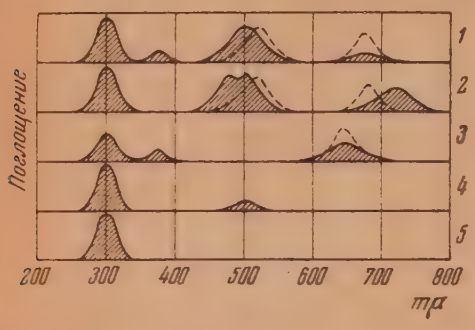


Рис. 5. Схема изменений спектров поглощения дифениламина, наблюдаемых при нагревании. Пунктиром обозначено положение максимумов после нагревания до 150° С; *1* — бентонит естественный, *2* — бентонит электродиализованный, *3* — алюмосиликатный катализатор, *4* — силикагель, *5* — аэросиликагель

(680 mμ) отсутствует на спектральных кривых каталитически неактивных силикагеля и аэрогеля силикагеля.

Для интерпретации максимумов поглощения адсорбированного дифениламина, находящихся у 380 и 500 mμ, были произведены опыты

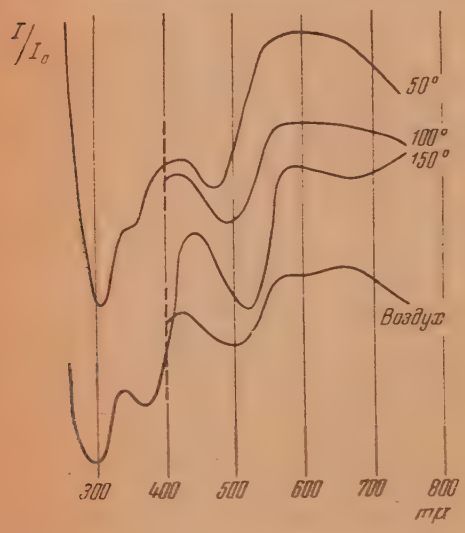


Рис. 6. Влияние нагревания на спектр дифениламина, адсорбированного на естественном бентоните, подвергнутого действию кислорода. Кривая с надписью «Воздух» снята с того же образца, подвергнутого затем действию воздуха

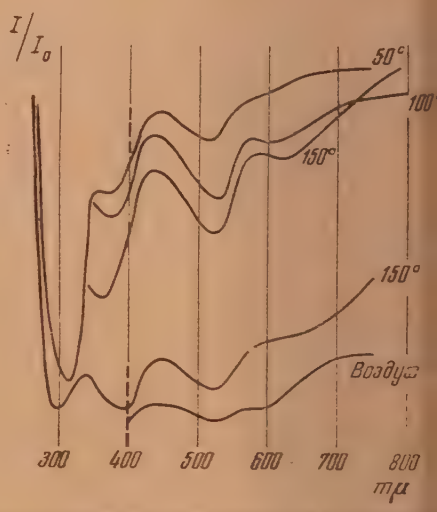


Рис. 7. Влияние нагревания на спектр дифениламина, адсорбированного на естественном бентоните, подвергнутого действию паров воды, а затем воздуха

по нагреванию адсорбентов в вакууме и по исследованию влияния дополнительной адсорбции кислорода и паров воды с последующим нагревом.

Термическая обработка заключалась в том, что полученные в одинаковых адсорбционных условиях (т. е. при одинаковой по температуре и времени откачки тренировке и по одинаковому времени действия и давлению паров амина) образцы, промеренные спектрофотометрически, нагревались в отпаянном состоянии сначала 1 час при температуре 100° С и после охлаждения снова подвергались спектрофотометрированию. Далее нагревание повторялось второй раз при температуре 100° и третий, и четвертый

при температуре 150°, причем каждое нагревание сопровождалось последующим трофотометрированием в охлажденном состоянии. Результаты этих опытов иллюруются рис. 3 и на сводном графике рис. 5.

Исследование влияния дополнительной адсорбции паров воды на ктр дифениламина должно было выяснить роль активных групп OH, сутствующих на поверхности сных катализаторов [7]. Адбция паров воды на оттренированных в вакууме адсорбентах жна привести к увеличению ла групп OH.

Адсорбция кислорода должна а привести к окислительным цессам захвата электрона, а же и к более глубокому окисию молекулы амина.

С этой целью после обычного ата по адсорбции паров амина окрасившийся или неокрасившийся адсорбент напускался при натной температуре сухой лород, давлением 15 мм рт. т. или пары воды, упругостью мм рт. ст. Наблюдаемое при тм возникновение желто-зеле- окраски обычно происходило новенно и было хорошо видно глаз. В некоторых случаях за тм следовало дополнительное ревание. Полученные спектрометрические кривые представлены на рис. 6, 7, 8 и сводном фике рис. 9.

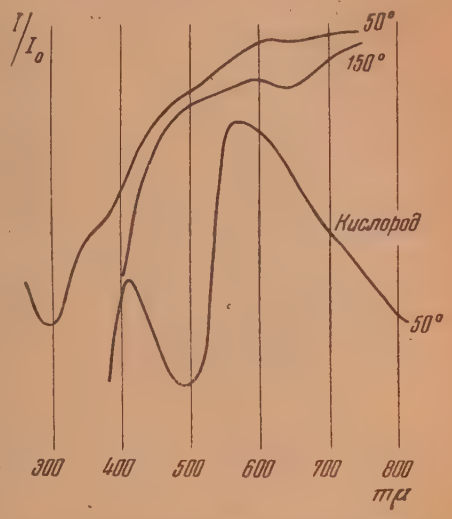
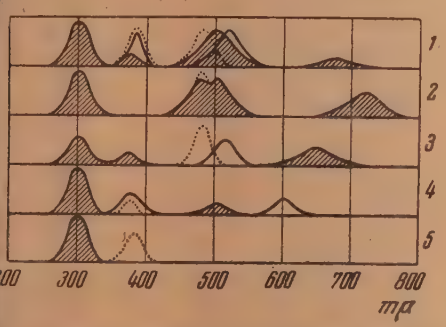


Рис. 8. Синтетический алюмосиликатный катализатор. Влияние нагревания на спектр адсорбированного на нем дифениламина. Влияние дополнительной адсорбции кислорода



. 9. Схема спектров поглощения, наблюмых при дополнительной адсорбции кисода и паров воды. Пунктир — влияние лорода, жирная линия — влияние паров ы. *1* — бентонит естественный, *2* — бенит электродиализованный, *3* — алюмосиатный катализатор, *4* — силикагель, *5* — аэрогель силикагеля

В результате этих опытов установлено, что напускание как кислорода, так и паров воды благоприятствует выявлению и увеличивает интенсивность максимумов как 380 mμ, так и 500 mμ.

Из спектра фосфоресценции замороженного раствора дифениламина следует, что триплетный уровень этой молекулы находится над основным на высоте, соответствующей поглощению 400 mμ [8]. На этом основании можно предположить, что наблюдаемый при адсорбции максимум 380 mμ принадлежит электронному переходу сингулет-триплет, запрещенному в невозмущенной молекуле дифениламина. В усвиях адсорбции и, в частности, при дополнительной адсорбции кисрода и паров воды возникают, повидимому, условия, нарушающие арет интеркомбинационного перехода с появлением спектра поглоения.

Кроме того, наблюдаются следующие явления.

Дополнительная адсорбция кислорода на бентоните или алюмосил-катном катализаторе, несущих адсорбированный дифениламин, вы-вает в случае первого — усиление, а в случае второго — появле максимума поглощения 480 mμ. Дополнительная адсорбция па воды вызывает появление максимума 520 mμ.

Последующее нагревание постепенно перемещает максимум 480 к 520 mμ, в то время как максимум 520 mμ (полученный при сорбции паров воды) остается нес щенным.

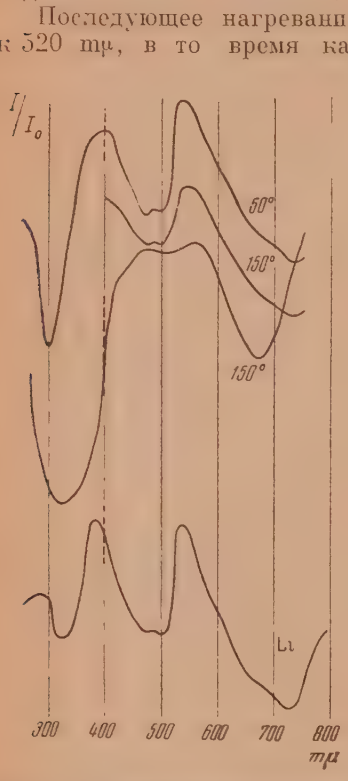


Рис. 10. Электродиализованный огланлинский бентонит. Нижняя кривая получена для электродиализованного бентонита, насыщенного ионами лития (Li — бентонит). Адсорбция дифениламина. Влияние нагревания

При адсорбции дифениламина на эл тродиализованном бентоните одновреме но присутствуют оба максимума 480 500 mμ, также переходящие при наг вании до 150° С в один общий у 520 (рис. 10).

Таким образом спектрально непосре ственно выявляется превращение п дукта присоединения кислорода к адсо бированной молекуле дифениламина иную модификацию, возникающую в р зультате присоединения молекулы вод Обе формы взаимодействия не предста ляют собою устойчивых конечных пр дуктов реакции с кислородом или водо так как обратимо возвращаются к исхо ному неокрашенному состоянию п напускании паров аммиака, давлени 2—3 мм [1, 6].

Как и в случае молекулярного ио дифениламина, связь этого максимума каталитической активностью адсорбен несомненна. Максимум 480—520 mμ наблюдается ни при каких условиях каталитически неактивном аэрогеле сил кагеля и едва намечается и очень пло воспроизводится на мало каталитичес активном силикагеле.

Ранее нами указывалось [1], что п переходе молекулы дифениламина из устойчивой формы положительного ио с максимумом поглощения 680 mμ в усто чивый конечный продукт с максимумом 600 mμ, максимум 480—520 тоже постепенно исчезает за счет увеличения интенсивности максиму 600 mμ. Таким образом здесь удается уловить спектрально промеж точные формы превращения молекулы на поверхности в присутств других адсорбированных молекул, как O_2 и H_2O.

Близость двух положений этого максимума (480 и 520 mμ) сви тельствует о сходстве модификаций молекул дифениламина, вызва ных присоединением О или H_2O к адсорбированной молекуле амина поверхности, но окончательная интерпретация структуры обнаруж ных промежуточных соединений пока затруднительна. Сомнительн чтобы здесь имела место реакция окисления молекулы дифенилами кислородом с образованием устойчивого окрашенного (желтого) кон ного продукта (хинонимина), но возможно, что обнаруженное искаж ное состояние молекулы дифениламина, испытывающей в результа адсорбции перегруппировку валентных связей в ароматическом кол в хинонную форму, приближается по строению к хинонному. По наш измерениям максимум поглощения раствора дифениламина в CCl_4, п

овленного на воздухе, находится у 520 mμ [1], т. е. совпадает по по-кению с наблюденным при адсорбции. Согласно опытам В. М. Зезюлин-го максимум 520 mμ в растворе не связан с присутствием кислорода оды.

Активное воздействие, оказываемое бентонитом на адсорбированную екулу при поверхностном контакте, отличающее его от других иссле-анных адсорбентов, могло быть приписано влиянию катионов метал-, играющих роль активных центров, присутствие которых наряду со уктурными особенностями отличает бентонит от других сравниваемых адсорбентов.

Удаление ионов металлов из образцов активных глин производилось кипячением чение 4 час. в 30% серной кислоте и для сравнения в HCl. Литературные данные зывают [9] на удаление из бентонита в результате такой обработки около 70% ержащихся в нем ионов Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}. Указывается, что при этом структура вной глины существенно не нарушается.

кипяченный в течение 4 час. в 30% H_2SO_4 анлинский естественный бентонит мы затем тельно промывали в дестиллированной воде комнатной температуре до исчезновения кис-реакции. Потом глина просушивалась в су-ьном шкафу при 100° С, затем производилась чная ваккумная тренировка и адсорбция па-амина. Была получена спектральная кривая ичного адсорбционного опыта и исследовано ние на нее нагревания образца. Было иссле-ано влияние дополнительной адсорбции кис-ода и паров воды при указанных выше дав-ниях и влияние последующего нагревания.

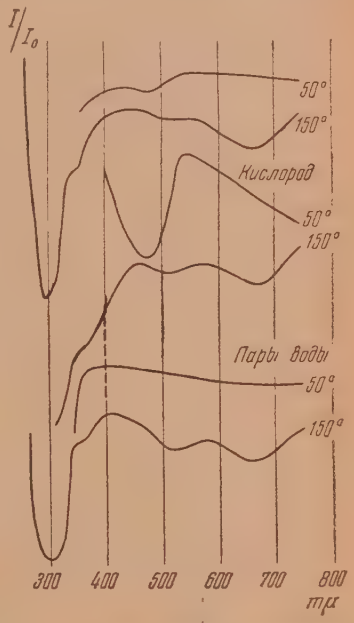


Рис. 11. Адсорбция дифениламина на огланлинском бентоните после удаления ионов металла. Влияние дополнительной адсорбции кислорода и паров воды и последующего нагревания

Полученные экспериментальные ре-ьтаты (рис. 11) не обнаружили связи жду появлением на спектральных кри-к максимума поглощения иона и умень-нием процентного содержания металлов ентоните. Спектральные кривые, сня-е с бентонита, прошедшего обработку пячением в растворах крепких кислот, рее свидетельствуют об увеличении ивности воздействия бентонита на сорбированную молекулу амина. Ха-ктерные максимумы поглощения на их кривых стали интенсивнее и легче являются, нежели в случае естествен-го бентонита*.

Опыты по введению катионов Fe^{3+}, $^{2+}$ и Ce^{4+} в силикагель подтвердили не-исимость изучаемых спектральных ксимумов от присутствия таких кати-ов. Спектральные кривые, снятые с образцов силикагеля, обогащен-х ионами металлов после адсорбции на них дифениламина, не содер-т типичных для бентонита максимумов.

Адсорбция дифениламина на бентоните, очищенном электродиализом слабо поверхностно связанных ионов металлов, приводит к спектраль-м кривым рис. 10. Происхождение максимума у 720 mμ, проверен-го нами несколькими повторными опытами, неясно. Он близко совпа-

* Заметная на-глаз окраска бентонита возникает лишь после его нагревания до °С (на рис. 11 это соответствует заметному увеличению интенсивности максимумов —520 и 680 mμ). Наше утверждение в статье [1] о непоявлении окраски при адсорб-дифениламина на обработанном кислотой бентоните относится к опытам при комнат-температуре, и сделанные из них там же выводы, следовательно, ошибочны.

дает с известным максимумом радикала дифенилазота $Ph_2\dot{N}\cdot$, т. молекулы дифениламина, потерявшей атом H у азота*. Если это так, при адсорбции дифениламина на подвергнутом такой обработке бент ните должен происходить разрыв связи N—H. Установлено, что пр нагревании адсорбента до 150° C этот максимум от 720 mμ перемещает к 680 mμ. Повидимому, при этом происходит отрыв электрона, т. ионизация радикала дифенилазота, и образуется его положительн ион $[Ph_2\dot{N}\cdot]^+$, максимум поглощен которого по литературным данн совпадает с максимумом поглощен иона дифениламина $[Ph_2\dot{N}H]^+$, и ра положен тоже у 680 mμ.

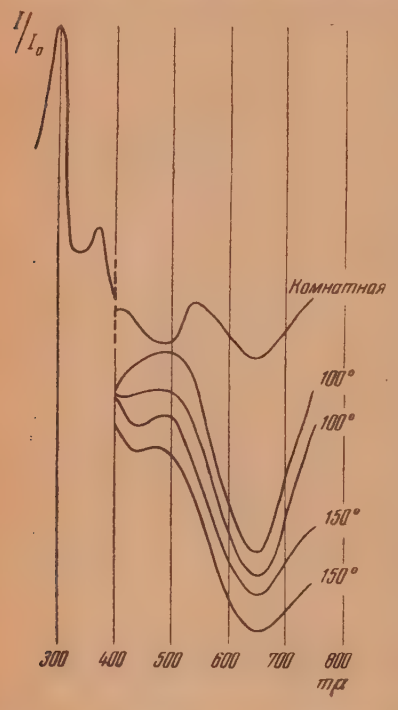


Рис. 12. Адсорбция метилдифениламина на электродиализованном бентоните. Влияние нагревания

Для более детального выяснения р ли активной поверхности электродиал зованного бентонита проводились оп ты по адсорбции на нем метилдифени амина. Разрыв связи N — C требу меньшей энергии, нежели разрыв свя N — H, поэтому можно было ожида отрыва всей метильной группы пр адсорбции и тоже образования рад кала дифенилазота, т. е. появлен максимума поглощения у 720 m Однако это явление не наблюдалос На соответствующей спектральной кр вой в длинноволновой области (рис. 1 имеется лишь максимум поглощения 650 mμ, хорошо совпадающий по п ложению с максимумом поглощен однократного положительного ио метилдифениламина, известного в л тературе. Как и в случае дифенилам на, этот ион неустойчив и под действи воздуха переходит в более прочн соединение с максимумом поглощен у 600 mμ. Опыты по адсорбции мети дифениламина на естественном огла линском бентоните привели к такому же результату.

Данная нами интерпретация наблюденных спектральных максим мов поглощения предполагает изменение отдельных адсорбированн молекул амина, испытывающих воздействие только поверхности адсо бента и не взаимодействующих с другими молекулами амина. Для эксп риментальной проверки этого предположения были проведены опы на пружинных адсорбционных микровесах по определению количест адсорбированного амина. Из-за большей упругости пара при комнатн температуре исследовался не дифениламин, а метилдефениламин. Адсор ция паров производилась в условиях, тождественных с нашими обычны опытами по наблюдению окрашивания. Измерения производились д огланлинского бентонита — естественного и электродиализованного.

Адсорбционные весы изготовлены Л. Н. Курбатовым. Растяжение стеклянн пружины общей длиной в 1 м измерялось катетометром, позволяющим отм чать двадцатые доли миллиметра. Чувствительность весов была в различн опытах от 5 до 6 мм/мг, что давало возможность замечать сотые до миллиграмма (до 0,01 мг).

Получены следующие данные:

* Быть может, более вероятно приписать его иону дифениламина, спектр котор сместился в результате наличия на поверхности избыточных ионов водорода.

Бентонит	Навески (мг)	Прирост веса при адсорбции	Адсорбир. колич. амина на 1 м² поверхности бентонита
Естественный	20,536	0,088	$\frac{0,088}{20,536 \cdot 85} = 0,05$ мг/м²
Электродиализованный	18,147	0,263	$\frac{0,263}{18,147 \cdot 85} = 0,18$ мг/м²

Подсчет адсорбированного количества амина, приходящегося на 1 м² поверхности бентонита, производится на основании оценки величины удельной поверхности естественного бентонита ~85м²/г* [1], причем предполагается, что величина удельной поверхности электродиализованного бентонита такая же.

Так как молекулярный вес метилдифениламина равен 183 г, то, следовательно, одна молекула приходится в среднем на

$\frac{183}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,00005}$ м² $\approx 6 \cdot 10^{-18}$ м² $= 600$ Å² в случае естественного бентонита

и на $\frac{183}{6,02 \cdot 10^{29} \cdot 0,00018}$ м² $= 170$ Å² в случае электродиализованного. Это явно указывает на неполное заполнение доступной поверхности мономолекулярным слоем. Действительно, наибольшее линейное протяжение молекулы метилдифениламина составляет 11 Å, наименьшее 7,7 Å, т. е. площадь, занимаемая одной молекулой амина, не превышает 100 Å².

Если предположить, что вся поверхность бентонита, доступная молекулам азота при измерении удельной поверхности, одинаково доступна и молекулам амина, то можно считать, что среднее заполнение поверхности примерно вдвое меньше мономолекулярного, т. е., что в среднем молекулы достаточно удалены друг от друга, и наблюдаемые спектры следует приписывать отдельным адсорбированным молекулам, а не их аггрегатам.

Выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину, а также благодарю Е. К. Пуцейко за ценные советы и Н. Б. Бердникова за снятие большого числа спектральных кривых.

ВЫВОДЫ

1. Пластинчатое строение природного окисного катализатора — бентонита — является благоприятным для чувствительного спектрального обнаружения адсорбционного взаимодействия молекул с поверхностью адсорбента. В качестве основного объекта исследования выбран дифениламин, сравнение изменений спектров поглощения которого при адсорбции на бентоните (естественном и электродиализованном), на синтетическом алюмосиликатном катализаторе, на силикагеле и на аэрогеле силикагеля дает возможность провести сравнение всех пяти адсорбентов.

2. Адсорбируемые молекулы не вступают в какие-либо прочные химические соединения с поверхностью адсорбента или между собою, а взаимодействие ограничивается контактом с поверхностью. Результатом взаимодействия адсорбированной молекулы с поверхностью является возникновение в видимой и близкой ультрафиолетовой области спектра полос поглощения, характерных для модифицированных состояний молекулы, в частности, полосы поглощения, свидетельствующей о происшедшей ионизации молекулы амина.

---

* Измерения удельной адсорбционной поверхности проводились методом Брюнауэра — Эммета по адсорбции азота В. А. Комаровым, за что мы выражаем ему благодарность.

3. Изучаемые спектральные эффекты имеют место при мономолекулярном покрытии адсорбента, т. е. отражают изменения, претерпеваемые отдельной адсорбируемой молекулой.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 29.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Сидорова и А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 152, 1950; А. И. Сидорова, ДАН, **77**, 327, 1950.
2. Н. Е. Веденеева, Журн. физ. химии, **21**, 881, 1947; Вестн. АН СССР, № 4, 81, 1949; Колл. журн. **12**, 17, 88, 1950; E. A. Hauser a. M. B. Legget, Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 1811, 1940; S. B. Hendricks a. L. T. Alexander Journ. Amer. Soc. of Agron., **32**, 455, 1940; J. Endell, R. Zorn u. U. Hoffmann, Angew. Chemie, **54**, 376, 1941; D. Krüger u. F. Oberlies, Nature, **7/8**, 92, 1943; P. Meunier, C. R. **217**, 449, 1943; **221**, 64, 1945; **230**, 537, 1950; H. Weil-Malherb a. J. Weiss, Journ. Chem. Soc., 2164, 1948; А. С. Вечер, Биохимия, **13**, 501, 1948.
3. М. М. Гуревич, Цвет и его измерение, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 202.
4. Л. Н. Курбатов, Диссертация, ЛГУ, 1940.
5. Н. А. Прилежаева и Р. Чубаров, Acta phys.-chim. URSS, 5, 777, 1935.
6. А. И. Сидорова, Диссертация, НИФИ, ЛГУ, 1952.
7. А. В. Киселев, Колл. журн., **2**, 17, 1936; Н. Г. Ярославский, Вестн. ЛГУ, **3**, 55, 1950; Журн. физ. химии, **24**, 68, 1950; Н. Г. Ярославский и А. Н. Теренин, ДАН, **66**, 885, 1949; Л. Н. Курбатов и Г. Г. Неуймин, ДАН, **68**, 341, 1949.
8. G. N. Lewis a. M. Kasha, Journ. Amer. Chem. Soc., **66**, 2100, 1944; **67**, 994, 1945.
9. M. Mathieu, Bull. Soc. chim. France, **14**, cf. C. A. **40**, 5936, 1947; M. S. Teichner et M. Pascal, C. R., **227**, 427; 1948.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко и Г. Ф. Якимович

За последнее время кремнийорганические соединения получили широкое практическое применение в различных областях новой техники. Между тем, несмотря на большую практическую ценность кремнийорганических соединений, методы их исследования и определения структурных особенностей их молекул оставались мало разработанными. Так, например, методы молекулярного анализа кремнийорганических соединений в инфракрасной области спектра только начинают развиваться [—4].

В данной работе представлены результаты исследования инфракрасных спектров поглощения нескольких классов кремнийорганических соединений, получивших наиболее широкое практическое применение. Измерения производились в спектральной области от 2 до 10 μ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных продуктов осуществлялся методами, описанными в литературе [—16].

Синтезированные соединения были подвергнуты тщательной очистке химическими и физическими методами. Окончательное выделение химически чистых продуктов производилось при помощи ректификационных колонок. О степени чистоты полученных соединений мы судили по температурам кипения, температурам плавления, удельным весам, коэффициентам преломления и другим химическим и физическим характеристикам.

Физические константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические константы синтезированных кремнийорганических соединений

Формула и название соединения	Т. кип. и т. пл.	D_4^{20}	n_D^{20}
Этраметоксисилан $(CH_3O)_4Si$	121,4	1,0390	1,3681
Этраэтоксисилан $(C_2H_5O)_4Si$	166	0,9345	1,3830
Этрабутоксисилан $(n\text{-}C_4H_9O)_4Si$	151,5 (16 мм)	0,9528	1,4132
Этраизоамилоксисилан $(i\ C_5H_{11}O)_4Si$	175 (12 мм)	0,8760	1,4180
Этрафеноксисилан $(C_6H_5O)_4Si$	418; 52	—	—
Этраметилсилан $(CH_3)_4Si$	26,8 (756 мм)	0,6466	1,3590
Этраэтилсилан $(C_2H_5)_4Si$	153,5 (757 мм)	0,7661	1,4260
Этрафенилсилан $(C_6H_5)_4Si$	530; 233	1,078	—
Триметилаллилсилан $(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2$	85,4 (760 мм)	0,7195	1,4075
Триэтилхлорсилан $(C_2H_5)_3SiCl$	144,5 (754 мм)	0,8966	1,4315
Фенилдиметилхлорсилан $C_6H_5(CH_3)_2SiCl$	194,4 (750 мм)	1,0307	1,5080
Диэтилдиэтоксисилан $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	155,5 (760 мм)	0,8750	1,4980
Диметилдиэтоксисилан $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	114 (742 мм)	0,8395	1,3810
Триметилэтоксисилан $(CH_3)_3Si(OC_2H_5)$	75 (745 мм)	0,7573	1,3742
Диэтилсиландиол $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$	140 с разложен.; 96	—	—
Гексаметилдисилоксан $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	100 (742 мм)	0,7638	1,3773
Гексаэтилдисилоксан $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$	233 (740 мм)	0,8590 (при 0°)	1,4340

Инфракрасные спектры поглощения кремнийорганических соединений снимались на спектрометре Хильгера. Приемником инфракрасных лучей служил термостолбик со спаями серебро — висмут. Источником инфракрасных лучей служил силитовый стержень длиной 96 мм и диаметром 8 мм, который нагревался электрическим током силой 16 А при напряжении 48 V.

Для поддержания постоянства излучения силитового стержня сила тока накала стержня стабилизировалась при помощи прецизионного стабилизатора силы тока*.

Исследование спектров поглощения тетрафенилсилана и диэтилсиландиола производилось с порошкообразными веществами. Остальные кремнийорганические соединения исследовались в растворах в четыреххлористом углероде [17]. Положение максимумов важнейших полос поглощения исследованных соединений и их пропускание в процентах даны в табл. 2—4. Кривые пропускания даны на рис. 1—17.

Таблица 2

Положение максимумов полос поглощения. λ — **длина волны в** μ, ν — **волновое число в** $см^{-1}$, T — **пропускание в** %, $T = I/I_0 \cdot 100$, I_0 — **интенсивность светового потока до поглощения,** I — **интенсивность светового потока после поглощения**

Тетраметоксисилан $(CH_3O)_4Si$			Тетраэтоксисилан $(C_2H_5O)_4Si$			Тетрабутоксисилан $(n\text{-}C_4H_9O)_4Si$		
λ	ν	T,%	λ	ν	T,%	λ	ν	T,%
2,4	4167	90	2,4	4167	88	2,4	4167	90
3,45	2899	38	3,2	3125	70	3,45	2899	42
5,1	1961	74,5	3,45	2899	41	4,5	2222	92
5,8	1724	81	5,25	1905	73	5,1	1961	85,6
6,85	1459	25,4	5,7	1754	80,6	5,75	1739	85
8,05	1242	7	7,1	1408	23	6,2	1613	92,9
8,4	1190	7	7,7	1299	37,4	6,85	1459	31,2
8,7	1149	11,5	8,6	1163	10	7,1	1408	32,2
9,5	1053	24	9,6	1042	28	7,85	1274	42,2
						8,2	1220	41
						8,6	1163	8
						9,6	1042	21

Тетраизоамилоксисилан $(i\text{-}C_5H_{11}O)_4Si$			Тетрафеноксисилан $(C_6H_5O)_4Si$		
λ	ν	T,%	λ	ν	T,%
2,4	4167	90,5	2,3	4348	96
3,45	2899	40,4	3,25	3077	78
4,5	2222	90,5	4,0	2500	88,5
5,2	1923	85	5,15	1942	72
5,75	1739	87	5,8	1724	72,4
6,8	1471	31	6,25	1600	27
7,1	1408	30	6,7	1493	18
7,75	1290	47	8,05	1242	3
8,2	1220	45,5	9,1	1099	60
8,6	1163	14,5	9,6	1042	26
8,9	1124	8	9,8	1020	26,4
9,3	1075	10,5			
9,6	1042	7			
9,8	1020	10			

* Стабилизатор был специально сконструирован для проводимого исследования В. Д. Матвеевым.

Таблица 3

Положение максимумов полос поглощения

Тетраметилсилан $(CH_3)_4Si$			Тетраэтилсилан $(C_2H_5)_4Si$			Тетрафенилсилан $(C_6H_5)_4Si$		
λ	ν	T,%	λ	ν	T,%	λ	ν	T,%
2,5	4000	94,4	2,4	4167	88,6	3,25	3077	47
2,75	3636	94	3,4	2941	37	4,20	2381	58
3,45	2899	54	5,15	1942	92,4	5,1	1961	64
4,7	2128	95	5,9	1695	86	5,4	1852	69
5,2	1923	93	6,9	1449	23	5,8	1724	68
5,9	1695	89	7,95	1258	29,2	6,25	1600	62
6,95	1439	57,4	8,55	1169	83	6,7	1493	66
7,95	1258	24	8,8	1136	73,4	7,5	1333	71,4
8,95	1117	54	9,3	1075	72	7,8	1282	64
9,5	1053	80	9,9	1010	18	8,4	1190	66,6
9,7	1031	83,4				8,7	1149	67
9,9	1010	85				9,0	1111	50
						9,2	1087	43
						9,7	1031	50

Триметилаллилсилан $(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2$			Триэтилхлорсилан $(C_2H_5)_3SiCl$			Фенилдиметилхлорсилан $C_6H_5(CH_3)_2SiCl$		
λ	ν	T,%	λ	ν	T,%	λ	ν	T,%
3,5	2857	47	2,4	4167	92	3,1	3226	78,4
5,15	1942	84	3,4	2941	47	3,45	2899	76
5,4	1852	81	4,55	2198	95	5,1	1961	89
5,6	1786	77	5,1	1961	94	5,4	1852	86
5,85	1709	76	5,9	1695	85	5,9	1695	86
6,15	1626	69	6,9	1449	29	6,25	1600	82
7,1	1408	36	7,95	1258	44	7,0	1429	45,5
7,7	1299	44,4	8,5	1177	89	7,9	1266	34
8,0	1250	13,6	8,8	1136	82	9,0	1111	33
8,75	1143	26	9,1	1099	70	9,7	1031	35
9,2	1087	13	9,3	1075	75	9,0	1010	43
9,5	1053	40	9,8	1020	3			
9,75	1026	40						

Характерной особенностью инфракрасных спектров поглощения кремнийорганических соединений является наличие сильных полос поглощения в спектральной области 7—10 μ (1429—1000 $см^{-1}$). В инфракрасных спектрах всех соединений, в которых имеется метильная группа, непосредственно связанная с кремнием, наблюдается полоса при 7,9—8 μ (1266—1250 $см^{-1}$). Согласно литературным данным, в спектре поглощения алифатических углеводородов типа $R—CH_3$ наблюдается полоса поглощения при 7,25 μ (1379 $см^{-1}$), которая обуславливается деформационными колебаниями $C<^{H}_{H}$—H связи в группе $—CH_3$ [18]. Поэтому полоса поглощения при 7,9—8,0 μ (1266—1250 $см^{-1}$), которая наблюдается при наличии группы $\equiv Si—CH_3$, повидимому, не обуславливается колебаниями связи C—H в группе $—CH_3$, а обуславливается колебаниями Si—C связи в группе $\equiv Si—CH_3$. Это предположение подтверждается тем, что в спектрах кремнийорганических соединений, где углерод не связан непосредственно с атомом кремния, например в соединениях класса алкоксиароксисиланов с общей формулой $Si(OR)_4$, полоса при 7,9—8 μ отсутствует.

Таблица 4

Положение максимумов полос поглощения

Диэтилдиэтоксисилан $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$			Диметилдиэтоксисилан $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$			Триметилэтоксисилан $(CH_3)_3Si(OC_2H_5)$		
λ	ν	T,%	λ	ν	T,%	λ	ν	T,%
2,1	4762	94	2,4	4167	91	3,2	3125	24
3,5	2857	37	3,45	2899	41	5,1	1961	84
4,6	2174	97	5,2	1923	82	5,6	1786	88,5
5,4	1852	90	5,35	1869	82,4	5,9	1695	78
5,9	1695	89	5,9	1695	79,5	7,0	1429	15,4
7,1	1408	27	7,1	1408	20,4	7,7	1299	19
8,0	1250	22	7,6	1316	36	7,95	1258	15
8,6	1163	12	7,95	1258	15,2	8,6	1163	10
9,0	1111	3	8,6	1163	10	9,0	1111	10
9,3	1075	17	8,9	1124	21	9,65	1036	23,5
9,65	1036	26	9,1	1099	18	9,9	1010	14
9,9	1010	25	9,6	1042	28			
			9,9	1010	25			

Диэтилсиландиол $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$			Гексаметилдисилоксан $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$			Гексаэтилдисилоксан $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$		
λ	ν	T,%	λ	ν	T,%	λ	ν	T,%
2,7	3704	14	2,3	4348	91,4	2,4	4167	90,4
3,35	2985	5,6	3,4	2941	57,7	3,4	2941	42
4,6	2174	15	5,1	1961	87,5	5,3	1887	90
5,7	1754	21	5,8	1724	87	5,9	1695	83
5,9	1695	20	6,35	1575	79,5	6,95	1439	21
6,3	1587	19,6	6,95	1439	35	8,0	1250	18,5
6,5	1539	11	7,95	1258	18,2	9,0	1111	18,5
7,0	1429	4	9,0	1111	20	9,3	1075	28,4
7,55	1325	10,2	9,3	1075	28	9,5	1057	14
8,0	1250	6	9,5	1053	19	9,8	1020	22
8,3	1205	9	9,8	1020	16			
8,6	1163	9,4						
8,8	1136	9,6						
9,0	1111	15,6						
9,6	1042	21						
9,9	1010	15						

В инфракрасных спектрах поглощения всех кремнийорганических соеди нений, в которых имеются атомы кремния, связанные с кислородо наблюдается полоса при 9,5—9,6 μ (1053—1042 см$^{-1}$). Эта полоса, пов димому, обусловлена Si—O связью.

В соединениях углерода —C—O— эфирная группа обуславлива полосу поглощения при 9 μ (1111 см$^{-1}$) [19], поэтому можно предположит что полоса при 9,5—9,6 μ (1053—1042 см$^{-1}$) обуславливается продол ными колебаниями Si—O связи.

В инфракрасных спектрах алкокси- и ароксисиланов с общей форм лой $Si(OR)_4$ и в спектрах алкил- и арилалкоксисиланов наблюдается ещ полоса при 8,6—8,7 μ (1163—1149 см$^{-1}$). Эта полоса может быть обусло лена продольными колебаниями —O—R эфирной группы. Аналогична полоса найдена в инфракрасных спектрах соединений, в которых имеет —O—R группа типа эфиров [19]. В спектре тетрафеноксисила $(C_6H_5O)_4Si$ эта полоса сдвинута и расположена при 8,05 μ (1242 см$^{-}$

Помимо полос поглощения, обусловленных Si—C и Si—O связями, которые являются специфичными для кремнийорганических соединений, в инфракрасных спектрах поглощения этих соединений наблюдаются характеристические полосы поглощения, обусловленные определенными

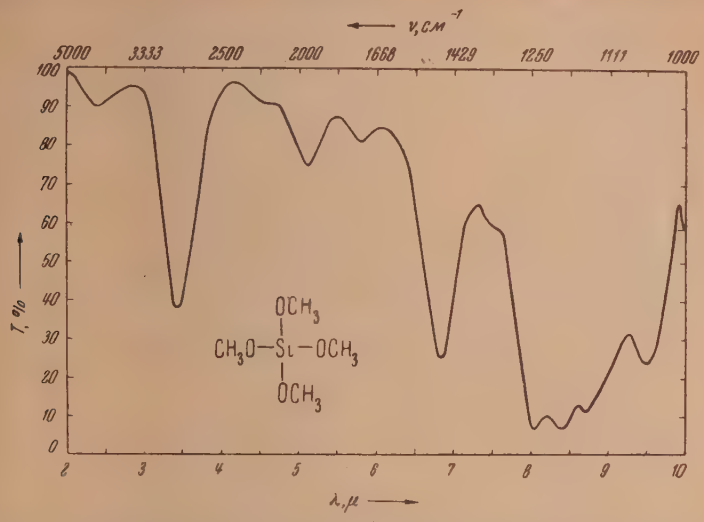


Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора тетраметоксисилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

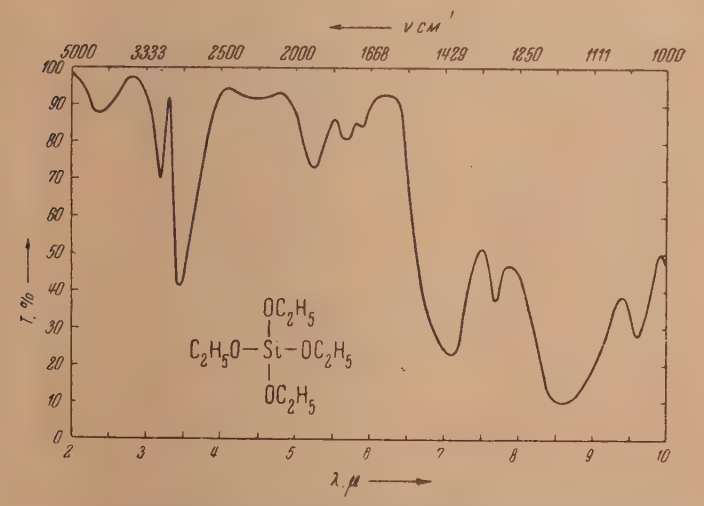


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора тетраэтоксисилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

атомными группировками или связями. Согласно литературным данным [18], в метильной группе, связанной с алифатическим радикалом, валентные колебания $C\begin{matrix}/H\\ \backslash H\end{matrix}$ связи обуславливают полосу при 3,47 μ (2879 см⁻¹), а деформационные колебания полосы при 6,9 μ (1449 см⁻¹) и при 7,24 μ (1380 см⁻¹). Действительно, во всех кремнийорганических соединениях,

в которых имеется метильная группа, наблюдаются полосы поглощения при 3,35—3,50 μ (2985—2857 см⁻¹) и одна или две полосы поглощения от 6,8 до 7,1 μ (1471—1408 см⁻¹). Эти полосы обусловлены валентными

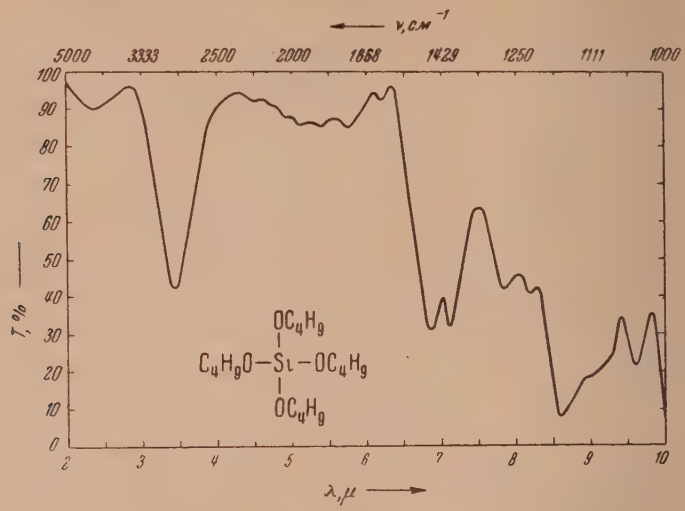


Рис. 3. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора тетрабутоксисилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

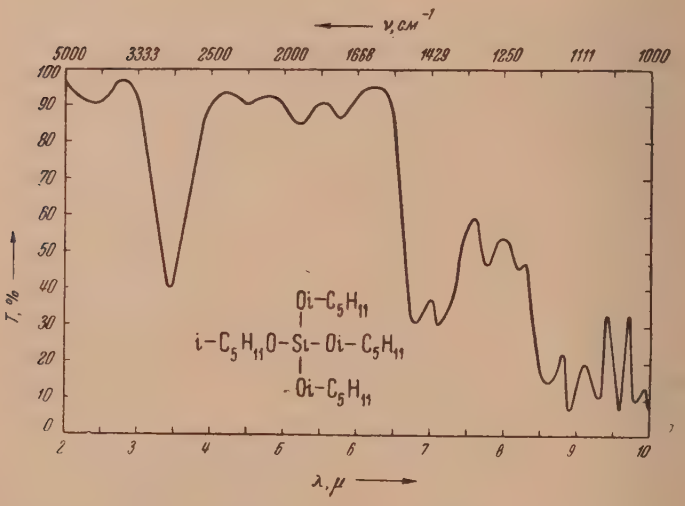


Рис. 4. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора тетраизоамилоксисилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

и деформационными колебаниями $\overset{H}{\underset{H}{C}}—H$ связи в метильной группе. Согласно литературным данным [20], полосы поглощения, обусловленные колебаниями $\overset{H}{C}—H$ и C—H связей в группах $=CH_2$ и $\equiv CH$ в алифатических соединениях $R'R''CH_2$ и $R'R''R'''CH$ расположены очень близко друг от друга.

Дисперсия каменной соли (из которой была изготовлена призма применяемого спектрометра) в спектральной области 3—4 μ не дает возможности идентифицировать полосы поглощения, обусловленные группами

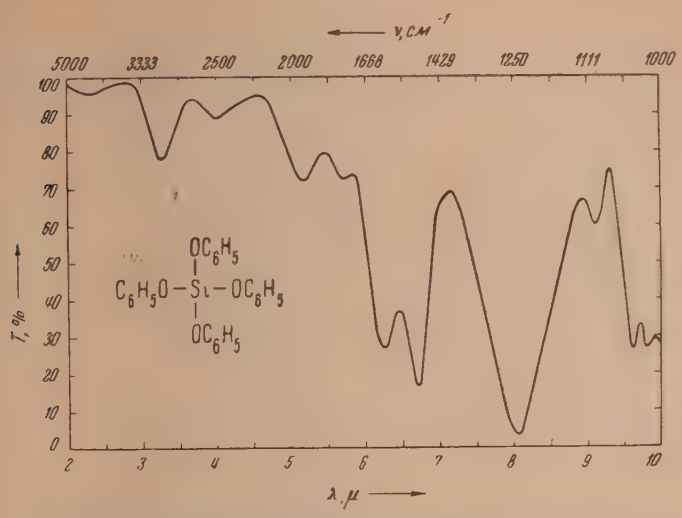


Рис. 5. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора тетрафеноксисилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

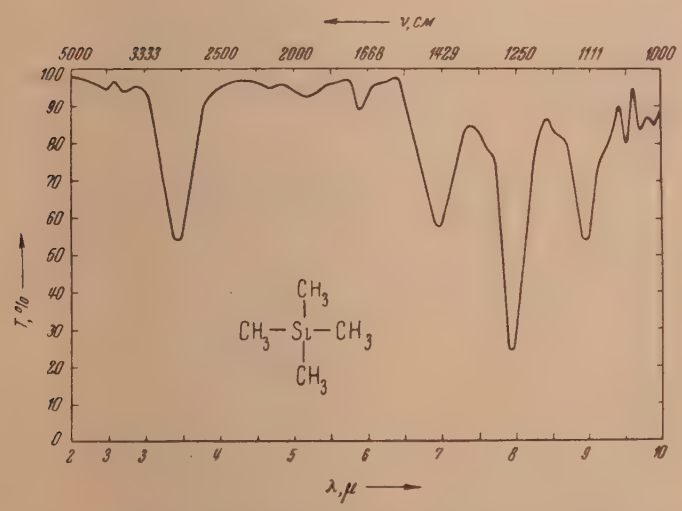


Рис. 6. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора тетраметилсилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

$=CH_2$ и $\equiv CH$. В кремнийорганических соединениях, содержащих фенильную группу, как тетрафенилсилан $(C_6H_5)_4Si$ и диметилфенилхлорсилан $C_6H_5(CH_3)_2SiCl$, наблюдаются полосы при 3,25 μ (3077 см⁻¹), 6,7 μ (1493 см⁻¹), 6,25 μ (1600 см⁻¹) и 9,7 μ (1031 см⁻¹).

Согласно литературным данным [18], в спектрах поглощения однозамещенных соединений бензола типа C_6H_5X наблюдаются полосы поглощения в этих областях. Поэтому найденные полосы поглощения, повидимому, обусловлены фенильной группой.

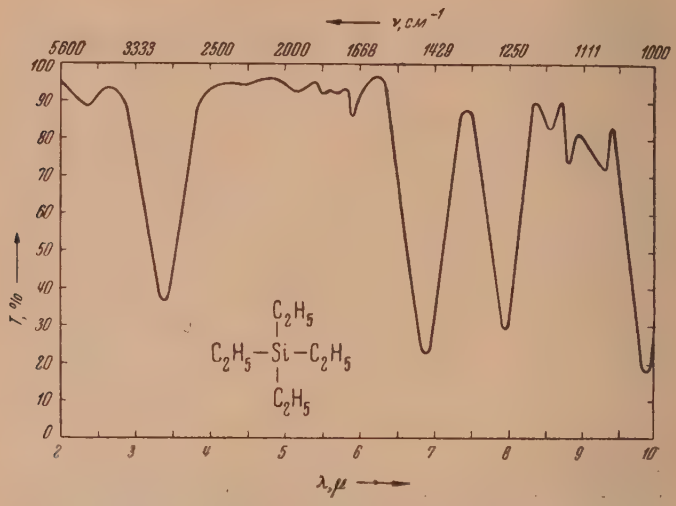


Рис. 7. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора тетраэтилсилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

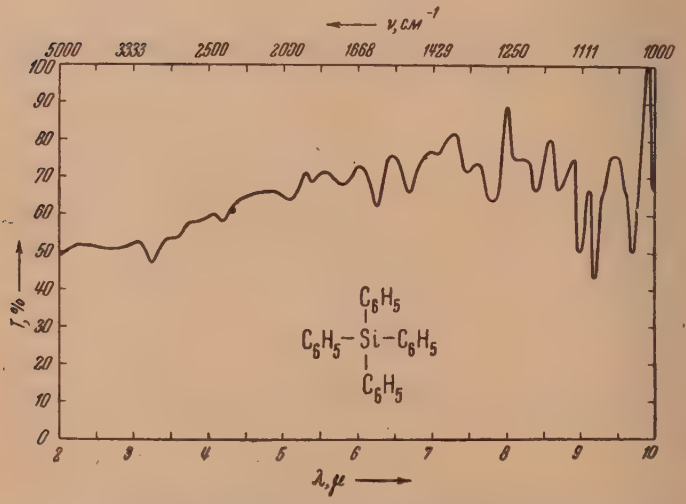


Рис. 8. Инфракрасный спектр поглощения порошка тетрафенилсилана. Кривая пропускания в процентах

В инфракрасном спектре поглощения диэтилсиландиола наблюдается полоса поглощения при 2,7 μ (3704 $см^{-1}$). Согласно литературным данным, в спектрах поглощения спиртов наблюдается полоса в этой спектральной области, которая обуславливается гидроксильной группой. Поэтому полосу поглощения при 2,7 μ (3704 $см^{-1}$) можно считать обусловленной

-OH-группой, находящейся в молекуле кремнийорганического соединения.

В инфракрасном спектре поглощения триметилаллилсилана наблюдается полоса при 6,15 μ (1626 см$^{-1}$), которая обуславливается группой

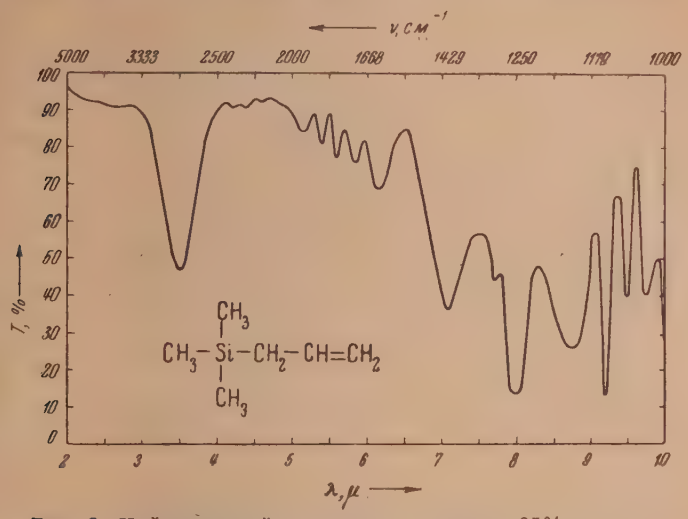


Рис. 9. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора триметилаллилсилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

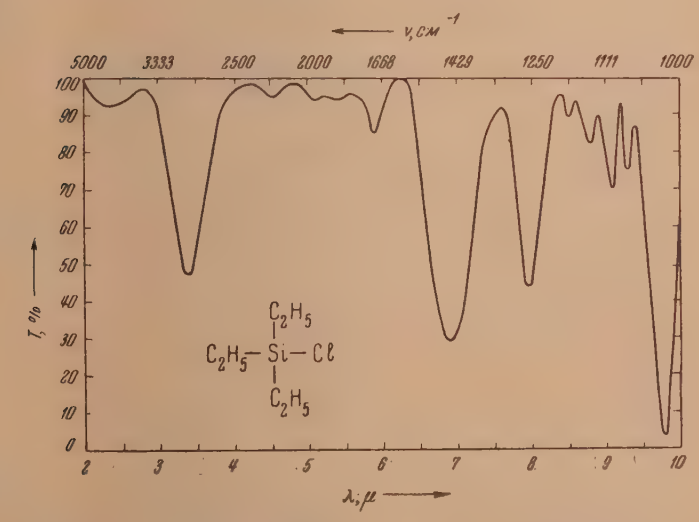


Рис. 10. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора триэтилхлорсилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

—CH=CH$_2$. Это подтверждается тем, что в инфракрасных спектрах молекул, в которых имеется —CH=CH$_2$ группа, наблюдается полоса поглощения в этой спектральной области [18].

Сводка полученных результатов приведена в табл. 5.

На основании полученных данных можно установить следующие положения.

Таблица 5

Волновые числа характеристических колебаний групп атомов и важнейших связей исследованных кремнийорганических соединений. (Длины волн даны в микронах, волновые числа в см$^{-1}$)

Формула и название соединений	Атомная группировка или связь															
	$-CH_3$, $C{-}H$ (H)		$C_6H_5-C{-}H$		$-CH_3$, $C{-}H$ (H)		$\equiv Si-CH_3$, $Si-C$		$Si-O$		$-CH_2-CH=CH_2$, $C=C$		$-OH$, $-O-H$		$-O-R$	
Тетраметоксисилан $(CH_3O)_4Si$	3,45	2899	—	—	6,85	1459	—	—	9,5	1053	—	—	—	—	8,7	1149
Тетраэтоксисилан $(C_2H_5O)_4Si$	3,45	2899	—	—	7,1	1408	—	—	9,6	1042	—	—	—	—	8,6	1163
Тетрабутоксисилан $(n\text{-}C_4H_9O)_4Si$	3,45	2899	—	=	6,85	1459	—	—	9,6	1042	—	—	—	—	8,6	1163
	—	—	—	—	7,1	1408	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Тетраизоамилоксисилан $(i\text{-}C_5H_{11}O)_4Si$	3,45	2899	—	—	6,8	1471	—	—	9,6	1042	—	—	—	—	8,6	1163
	—	—	—	—	7,1	1408	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Тетрафеноксисилан $(C_6H_5O)_4Si$	—	—	3,25	3077	—	—	—	—	9,6	1042	—	—	—	—	8,05	1242
	—	—	6,25	1600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	6,7	1493	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	9,7	1031	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Тетраметилсилан $(CH_3)_4Si$	3,45	2899	—	—	6,95	1439	7,95	1258	—	—	—	—	—	—	—	—
Тетраэтилсилан $(C_2H_5)_4Si$	3,40	2941	—	—	6,9	1449	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Тетрафенилсилан $(C_6H_5)_4Si$	—	—	3,25	3077	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	6,25	1600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	6,7	1493	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	9,7	1031	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Триметилаллилсилан $(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$	3,5	2857	—	—	7,1	1408	8	1250	—	—	6,15	1626	—	—	—	—
Триэтилхлорсилан $(C_2H_5)_3SiCl$	3,4	2941	—	—	6,9	1449	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фенилдиметилхлорсилан $C_6H_5(CH_3)_2SiCl$	3,45	2899	3,1	3226	7,0	1429	7,9	1266	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	6,25	1600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	7,00	1429	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	9,7	1031	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Диэтилдиэтоксисилан $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	3,5	2857	—	—	7,1	1408	—	—	9,65	1036	—	—	—	—	8,6	1163
Триметилэтоксисилан $(CH_3)_3Si(OC_2H_5)$	3,2	3125	—	—	7,0	1429	7,95	1252	9,65	1036	—	—	—	—	8,6	1163
Диметилдиэтоксисилан $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	3,45	2899	—	—	7,1	1408	7,95	1252	9,6	1042	—	—	—	—	8,6	1163
Диэтилсиландиол $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$	3,35	2985	—	—	7,0	1429	—	—	—	—	—	—	2,7	3704	—	—
Гексаметилдисилоксан $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	3,40	2941	—	—	6,95	1439	7,95	1258	9,5	1053	—	—	—	—	—	—
Гексаэтилдисилоксан $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$	3,40	2941	—	—	6,95	1439	—	—	9,5	1053	—	—	—	—	—	—

1. Наличие полосы при 3,35—3,5 μ (2985—2857 см$^{-1}$) и при 6,8—7,1 μ 471—1408 см$^{-1}$) дает возможность установить в исследуемом соединении рисутствие метильной группы.

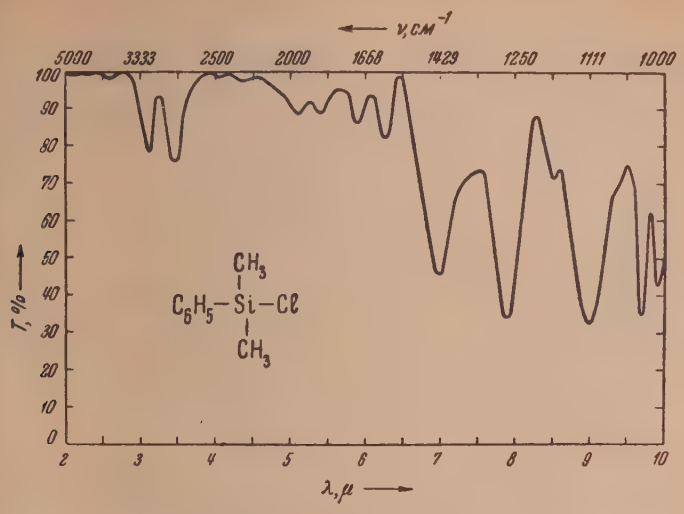


Рис. 11. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора фенилдиметилхлорсилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

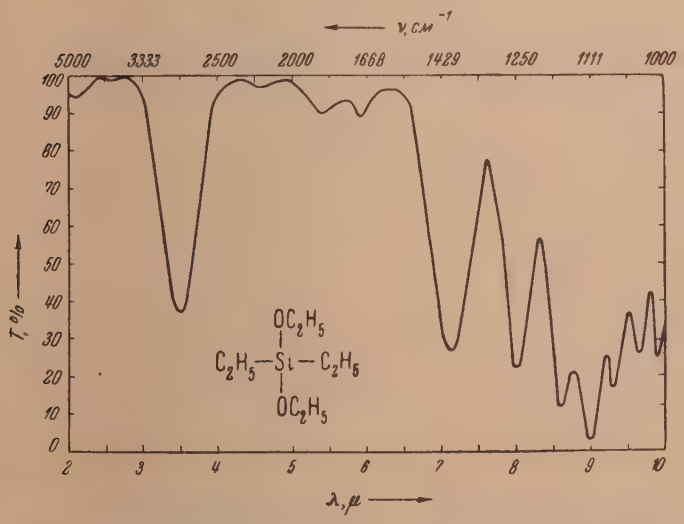


Рис. 12. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора диэтилдиэтоксисилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

2. Наличие полосы при 7,9—8,0 μ (1266—1250 см$^{-1}$) дает возможность установить, что в исследуемом соединении имеются атомы кремния, непосредственно связанные с метильной группой. Отсутствие этой полосы показывает, что в исследуемом соединении нет непосредственной связи кремния с углеродом.

Таким образом можно отличить алкокси- и ароксисиланы (эфиры ортокремневой кислоты) с общей формулой $(RO)_4Si$ от алкил-и арилсиланов $(R)_4Si$ и других соединений, в которых имеется Si—C связь.

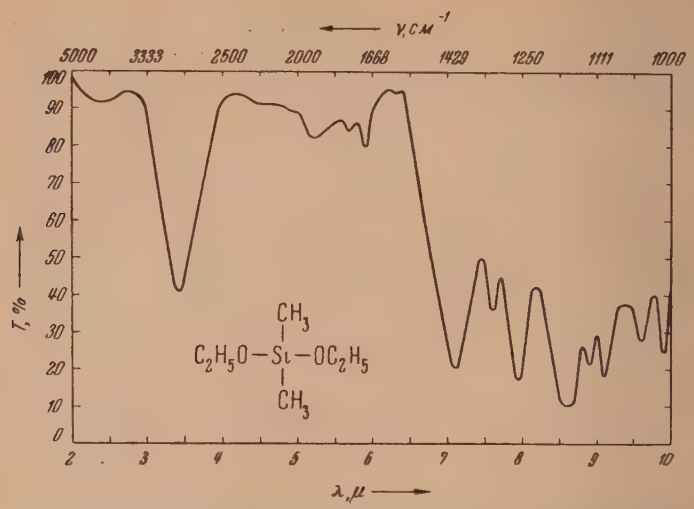


Рис. 13. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора диметилдиэтоксисилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

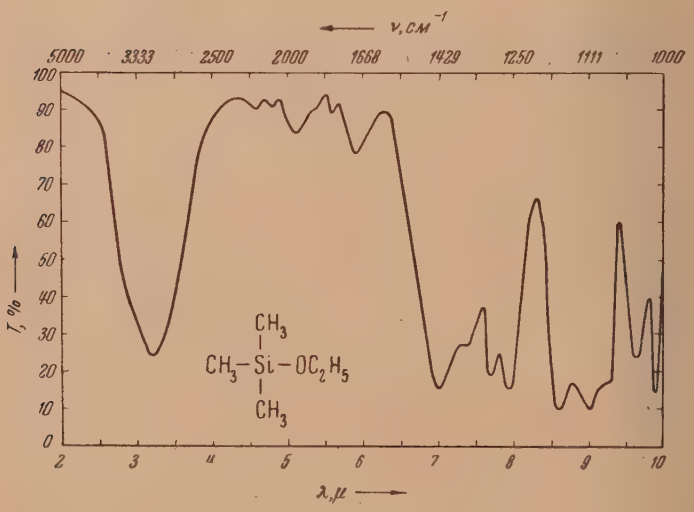


Рис. 14. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора триметилэтоксисилана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

3. Наличие полос при 3,25 μ (3077 см⁻¹), 6,25 μ (1600 см⁻¹), 6,7 μ (1493 см⁻¹) и 9,7 μ (1031 см⁻¹) дает возможность установить присутствие фенильной группы.

4. Наличие полосы при 9,5—9,65 μ (1053—1036 см⁻¹) дает возможность установить, что в исследуемом соединении имеются атомы кремния, непосредственно связанные с атомами кислорода. Наличие полосы при

,6—8,7 μ (1163—1149 см$^{-1}$) показывает, что в исследуемом соединении присутствует ≡Si—O—R, т. е. эфирная группа.

5. Наличие полосы при 6,15 μ (1626 см$^{-1}$) дает возможность установить присутствие этиленовой связи.

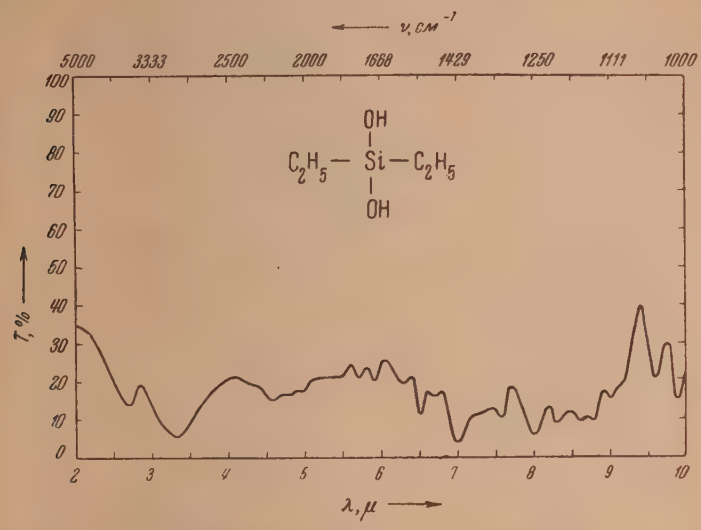


Рис. 15. Инфракрасный спектр поглощения порошка диэтилсиландиола. Кривая пропускания в процентах

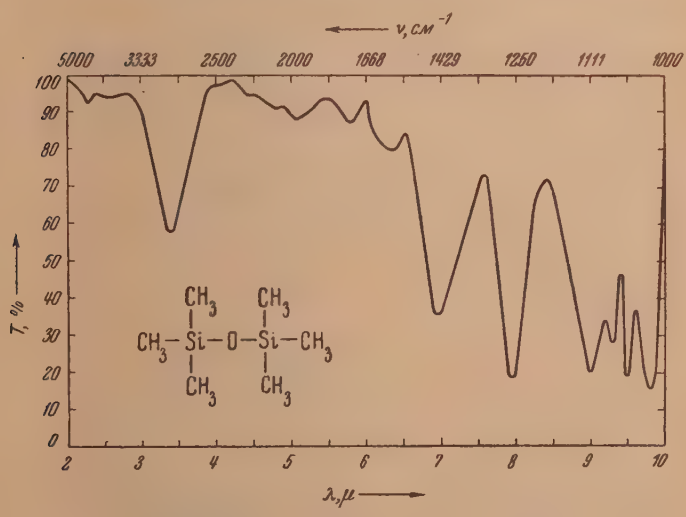


Рис. 16. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора гексаметилдисилоксана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

6. Наличие полосы поглощения при 2,7 μ (3704 см$^{-1}$) дает возможность установить присутствие гидроксильной группы.

Полученные результаты дают, таким образом, возможность установить наличие ряда атомных группировок в неизвестном кремнийорганическом соединении, идентифицировать отдельные кремнийорганические соединения и определить их структуру.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы инфракрасные спектры поглощения ряда кремнийорганических соединений. Впервые исследованы инфракрасные спектры тетраметоксисилана, тетраэтоксисилана, тетрабутоксисилана, тетраизоамилоксисилана, тетрафеноксисилана, тетрафенилсилана, фенилдиметилхлорсилана, триметилэтоксисилана, диэтилдиэтоксисилана, диэтилсиландиола, гексаэтилдисилоксана.

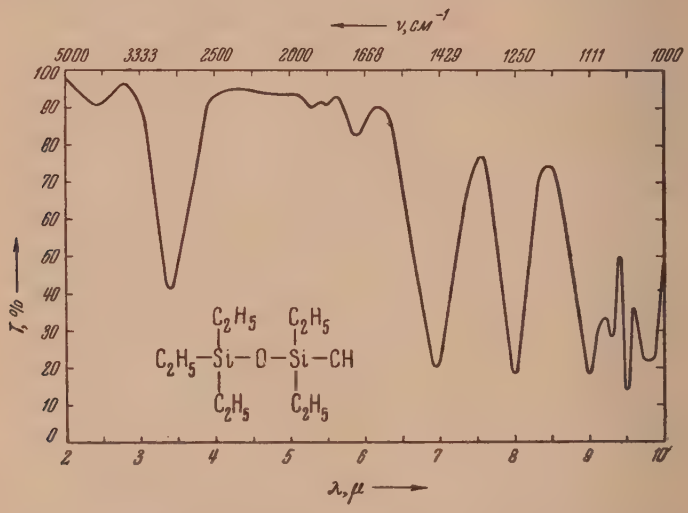


Рис. 17. Инфракрасный спектр поглощения 25% раствора гексаэтилдисилоксана в четыреххлористом углероде. Кривая пропускания в процентах

2. Даны спектральные признаки для идентификации функциональных группировок и связей: $-CH_3$, $\equiv Si-CH_3$, C_6H_5-, Si—O, —O—R, $-CH=CH_2$, O—H.

3. Найдены спектральные признаки, дающие возможность отличать один класс кремнийорганических соединений от другого.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
1. VII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Wright, M. J. Hunter, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 803, 1947.
2. C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Currie, M. J. Hunter, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 3758, 1948.
3. R. E. Richard, H. W. Thompson, Journ. Chem. Soc., London, 124, 1949.
4. R. E. Scott, K. C. Frisch, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 2599, 1951.
5. А. П. Крешков, Кремнеорганические соединения в технике, Госпромстройиздат, 1950.
6. К. А. Андрианов и М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения. Оборонгиз, 1950.
7. A. Bygden, Inaugural Diss., Uppsala, 1916; C. A. **14**, 1974, 1920.
8. A. Bygden, Ber., **44**, 2651, 1911.
9. A. Polis, Ber., **18**, 1541, 1885.
10. L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 2872, 1948.
11. G. Martin, F. S. Kipping, Journ. Chem. Soc., London, **95**, 302, 1909.
12. L. H. Sommer, C. T. Kerr, F. C. Whitmore, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 447, 1948.
13. Е. Хотинский, Б. Сереженков, Ber., **41**, 2046, 1908.
14. Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, Госхимиздат, 1933.

. P. A. Digiorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 244, 1946.
. H. W. Post, Silicones and other organic silicon compounds, N. Y. 1949, стр. 33.
. M. Pestemer, Angew. Chem., 5, 118, 1951.
. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, ГИТТЛ, 1949.
. H. W. Tompson, P. Torkington, Journ. Chem. Soc., London, 640, 1945.
. J. J. Fox, A. E. Martin, Proc. Roy. Soc., A, 175, 208, 1940.

ДИСКУССИЯ

О ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ НИТРАТА АММОНИЯ

М. П. Мохнаткин

В работе [1] «Влияние давления на фазовые превращения нитрата аммония» исследовались фазовые переходы модификаций $\beta \rightarrow \gamma$ нитрата аммония в интервале температур от 20 до 60° С и в интервале давлений до 4000 кг см². Результаты этого исследования приняты автором в качестве основных положений для последующих работ [2—4]. Автор пишет, что при помощи специально сконструированного для этих целей пресса ему якобы удалось исследовать «изменение давления, возникающее при превращении вещества, в зависимости от температуры при постоянном объеме». Для этого образец нитрата аммония нагревался в приборе со скоростью один градус в минуту, проводилось наблюдение за изменением объема образца и повышением давления по динамометру пресса. Увеличивавшийся в объеме образец нитрата аммония время от времени при разных температурах приводился к первоначальному объему дополнительным давлением. Это дополнительное давление вместе с температурой представлено на графике в качестве основных экспериментальных данных (рис. 2,2) [1]. «Таким образом, пишет автор, были получены воспроизводимые данные по изменению давления в зависимости от температуры при постоянном объеме». Другой важный вывод автор

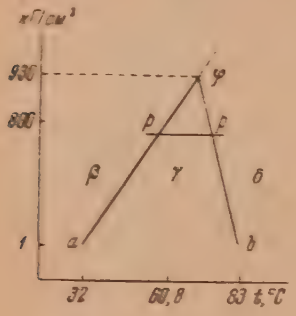


Рис. 1

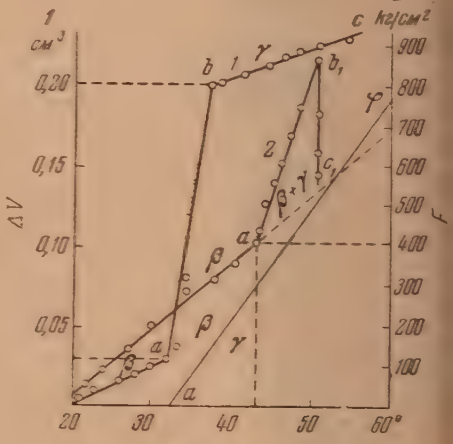


Рис. 2

делает из анализа полученной кривой (рис. 2,2). «Излом кривой, — пишет далее автор, — в наших опытах выражает кинетику процесса перехода. Очевидно (?), что в процессе нагревания имеет место интенсивное превращение β-формы в γ-форму, сопровождающееся увеличением молекулярного объема и, соответственно, резким подъемом кривой давления от точки *a* до точки *b*. В точке *b*, отвечающей температуре 50° С и давлению 875 кг см², равновесие фаз смещается в обратном направлении, т. е. в направлении фазового перехода γ-формы в β-форму с уменьшением молекулярного объема и понижением давления до точки *c*. Таким образом получен как бы замкнутый треугольник *abc*, отвечающий области температуры и давления, в которой обе модификации NH_4NO_3 могут находиться в виде смеси».

В связи с этим необходимо отметить, что выводы И. А. Лесковича находятся в явном противоречии с экспериментальными данными других исследователей относительно фазовых превращений нитрата аммония. Как известно [5], полиморфные превращения нитрата аммония относятся к энантиоморфным (обратимым) превращениям со стабильными модификациями α ниже —18° С, β — от —18 до +32° С, γ — от 32 до 83° С и т. д. Диаграмма фазовых равновесий нитрата аммония, по данным Таммана [5], имеет вид, представленный на рис. 1. Эти данные согласуются с данными других

торов (в частности, с данными Бриджмена, на которые ссылается в своей боте И. А. Лескович). Если данные И. А. Лесковича, представленные графически на с. 2,2, сопоставить с данными Таммана (рис. 1), то обнаружится, что кривая фазовых вновесий $\beta \rightarrow \gamma$, по И. А. Лесковичу, целиком попадает в область устойчивой β-фазы, е никаких фазовых превращений вообще не может быть (кривая *af*, нанесенная дополнительно на рис. 2). Отсюда следует, что кривая фазовых равновесий И. А. Лесковича в действительности не имеет отношения к фазовым превращениям нитрата аммония, а его выводы, основанные на этих данных, являются ошибочными. Такое заключение подкрепляется еще тем, что в опытах И. А. Лесковича вместо фазовых превращений на самом деле изучали сжимаемость нитрата аммония при разных температурах без анализа фазового состояния образцов.

Саратовский педагогический институт

Поступила 18. X. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1 И. А. Лескович, ДАН, 85, 595, 1952.
2 И. А. Лескович, ДАН, 79, 2, 1951.
3 И. А. Лескович, Изв. АН, СССР, ОТН, 8, 1230, 1951.
4 И. А. Лескович, ДАН, 91, 295, 1953.
5 Tammann, Zs. f. phys. Chem., 82, 172, 1913.

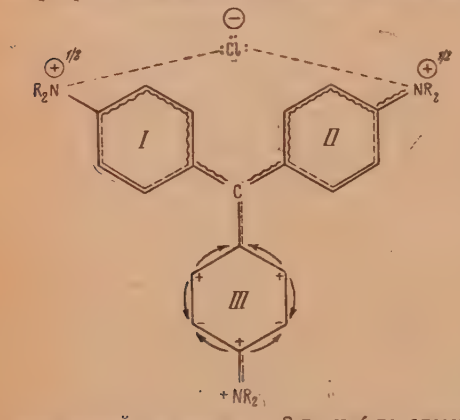
О ТЕОРИИ ОДНОЭЛЕКТРОННОЙ СВЯЗИ К. П. МЕДВЕДЕВА

А. П. Килимов и Ю. В. Набойкин

К. П. Медведев в статье «О путях развития структурной теории А. М. Бутлерова и способе изображения строения молекул» [1] поставил вопрос о создании единой теории строения неорганических, комплексных и органических соединений. Поскольку создание единой теории строения химических соединений представляет чрезвычайный интерес для химической науки и техники, следует отнестись со всей возможной серьезностью и вниманием ко всякой попытке создания такой всеобъемлющей теории.

К сожалению, в статье К. П. Медведева можно отметить ряд спорных допущений и неувязок, снижающих ценность предложенной им гипотезы. В основу согласования теорий строения неорганических, комплексных и органических соединений автор статьи предлагает положить структурную теорию А. М. Бутлерова и теорию одноэлектронной связи. В соответствии с таким взглядом К. П. Медведев постулирует наличие одноэлектронных связей в ряде неорганических, комплексных и органических соединений и объясняет свойства этих веществ с точки зрения структурной теории А. М. Бутлерова, учитывая при этом наличие одноэлектронной связи у этих соединений. Допущение наличия одноэлектронной связи у ряда химических соединений различных классов является в известной степени гипотетичным, а потому автору статьи следовало бы подкрепить это допущение данными экспериментальными и расчетных работ с ссылками на них.

Рассматривая разделы статьи, посвященные строению органических соединений, следует отметить, что решение вопроса о строении бензола, предлагаемое К. П. Медведевым, не является правильным. Наличие шестичленного цикла одноэлектронных связей с попарно компенсированными спинами электронов, участвующих в образовании этих связей, допускаемое автором статьи, должно приводить к более тесному взаимодействию электронов, образующих компенсированные пары. При этом у трех атомов углерода получилась бы повышенная электронная плотность, и молекула бензола имела бы ось симметрии всего лишь 3-го порядка, но не 6-го, как это допускается самим К. П. Медведевым (см. стр. 458 [1]). Далее автор статьи считает, что реакции замещения у бензола должны протекать легче реакций присоединения ввиду того, что на разрыв шестичленного цикла одноэлектронных связей требуется больше энергии чем на разрыв связи углерод — водород. Остается неясным, почему при присоединении должны разрываться все шесть одноэлектронных связей, а не могут разорваться две одноэлектронные связи; если же это обусловлено замыканием связей в цикл, то почему он оказывается устойчивым.



Схемы ориентации замещающих групп, приведенные в статье, также вряд ли приемлемы. При объяснении известного правила ориентации второго заместителя, входящего в молекулу замещенного бензола, К. П. Медведев допускает в случае мета-ориентирующих заместителей наличие повышенной электронной плотности у 3-го и 5-го атомов углерода бензольного ядра, но чем не отличающейся от повышенной электронной плотности у 2-го и 4-го атомов углерода монозамещенного бензола, содержащего орто-, пара-ориентирующую группу.

Эта схема по существу не отличается от теории замещения Форлендера, также допускавшего чередование зарядов углерода в замещенной молекуле бензола, и не может объяснить повсеместно наблюдаемого в органической химии факта замедленного вступления в бензольное кольцо заместителей при мета-ориентации по сравнению с орто-, пара-ориентацией [2]. Не может объяснить также эта схема специфическую ориентации, обуславливаемой хлором. Действительно, из формул анилина и нитробензола, приводимых в статье, следует, что как в одном, так и в другом соединении вступление нового заместителя должно протекать одинаково легко (см. формулу

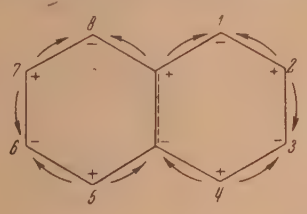
Предлагаемая формула нафталина не объясняет повышенной реакционной способности α-углерода нафталина, так как из формулы К. П. Медведева видно, что

глеродные атомы в местах 3 и 6 ничем не отличаются от α-углеродных атомов естах 1 и 8.

Эта формула противоречит факту повышенной реакционной способности всех ест нафталина, наблюдаемой, например, при сульфировании и нитровании нафтина до дизамещенных.

Из формулы видно, что в этом случае следует ожидать образования 1, 8-, или 1, 6-, 1,3-изомеров, в действительности же образуются 1,5-дисульфо-, динитро- или ро-сульфо-производные [2].

Предлагаемая в статье формула фуксина допускает неравноценность трех аминотрии в молекуле этого красителя. Согласно этой формуле, фуксин должен образоать одно- и двузамещенные соли, в действительности же образуются одно- и трехмещенные соли, и вовсе не образуются двузамещенные [3]:



Приведенная формула позволяет предположить, что при бромировании будет соединяться два или четыре атома брома к одной или двум двойным связям бензольк колец *I* и *II*.

В действительности же известно, что родственные фуксину ксантеновые красители, пример флуоресцеин, при бромировании дают тетразамещенные производные с мета-положением атомов брома друг относительно друга.

Весь приведенный в настоящем письме материал позволяет сделать заключение обходимости пересмотреть предлагаемую К. П. Медведевым теорию, с тем чтобы, первых, более строго обосновать положение этой гипотезы о наличии одноэлектронх связей у ряда химических соединений; во-вторых, следует согласовать выдвигаемую гипотезу с реально наблюдаемыми фактами, чтобы устранить отмеченные выше вязки.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила
19.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Медведев, Журн. физ. химии, 27, 451, 1953.
2. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, Москва, 1950.
3. И. М. Коган, Химия красителей, ОНТИ, Москва, Ленинград, 1933.

О РОЛИ КИСЛОРОДА КОНТАКТА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский

Наши работы [1, 2] показали, что тщательно высушенные образцы MnO_2 и CuO меченные тяжелым кислородом, при температуре 178° С для двуокиси марганца и 300° С для окиси меди не обменивают своего кислорода на кислород газовой фазы ни при пропускании через контакт воздуха или углекислого газа, ни при проведении на нем реакции окисления СО.

На этом основании был сделан вывод об отсутствии окислительно-восстановительного механизма для данного случая катализа, весьма типичного для гетерогенного окислительного катализа вообще.

К противоположным выводам пришли С. М. Карпачева и А. М. Розен [3, 4], обнаружившие кислородный обмен образцов MnO_2 и CuO с газовой фазой как в случае отдельно взятых O_2 и CO_2, так и при окислении на этих контактах окиси углерода.

Главное различие в методике, примененной в наших работах и в работах С. М. Карпачевой и А. М. Розен, состояло в том, что в первых определялось изменение изотопного состава кислорода самого катализатора, во вторых же определялось наличие тяжелого кислорода в газах, прошедших через катализатор.

При кажущейся идентичности обоих методов второй, с практической точки зрения, представляется нам для изучаемой реакции менее надежным по следующим причинам:

1. Даже при избытке кислорода в газовой смеси, во много раз превышающем содержание в ней СО, свежие контакты в первый период процесса катализа (период формирования контакта) частично восстанавливаются, и в продукты реакции попадает в большем или меньшем количестве CO_2 с тяжелым кислородом контакта, наличие которого может быть принято как результат обмена с газовой фазой. Для устранения этого эффекта требуется либо заведомо огромный избыток кислорода по отношению к окиси углерода, либо специальная методика, гарантирующая, что улавливание пропущенных через контакт газов будет производиться лишь после того, как на контакте установится так называемое «стационарное состояние».

2. При работе с контактами, содержащими влагу, во время опытов должно, как правило, идти дальнейшее их высушивание в токе газа. Таким образом вместе с водой от гидрирования реагентов будет конденсироваться тяжелая вода, выделяющаяся при досушивании контактов, что также может быть принято как результат обменной реакции.

И первое, и второе обстоятельства автоматически исключаются как факторы искажения результатов, если измерять непосредственно изотопный состав кислорода катализатора, как это делается по нашей методике.

3. Если даже сам по себе обмен очень мал, то принципиально всегда можно вести опыт столь долго, чтобы накапливающееся изменение изотопного состава катализатора стало измеримым. Очень малое утяжеление кислорода в продуктах реакции останется неизмеримым, независимо от продолжительности опыта.

4. Избыточная плотность воды от гидрирования продуктов реакции, идущей в условиях большого избытка кислорода, будет вследствие разбавления непрореагировавшими газами в десятки и сотни раз меньше избыточной плотности воды, соответствующей кислороду катализатора. Так, по данным С. М. Карпачевой и А. М. Розена [4], при содержании O^{18} в катализаторе, равном 1000 γ, избыточная плотность воды от гидрирования продуктов реакции колеблется от 5 до 24 γ (табл. 1). По расчету авторов, это соответствует 20% обеднению катализатора тяжелым кислородом.. При работе же по нашей методике, с катализатором, содержащим кислород, утяжеленный всего лишь до 100 γ, такому же обеднению всегда будет соответствовать одно и то же уменьшение плотности воды от гидрирования катализатора в 20 γ. Таким образом, кроме уже указанных выше преимуществ, наша методика дает возможность получить более надежные результаты в смысле достоверности реальной глубины обмена при работе с мало утяжеленным катализатором (100 γ), чем методика С. М. Карпачевой и А. М. Розена при работе с катализатором, отвечающим содержанию O^{18} в 1000 γ.

Отсутствие в работах указанных авторов [3,4] данных по составу газовой смеси, данных о том, улавливалась ли отдельно вода от досушивания влажных катализаторов во время опытов и других важнейших деталей методики, лишает возможности надежно истолковать результаты их исследования. Это усугубляется необычны

:ражением для избыточной плотности (в γ на 1 г и на образец) и несоответствиями ежду графиком, таблицей и текстом [4].

Мы вынуждены поэтому остановиться лишь на отдельных моментах дискуссионного :рактера, затронутых С. М. Карпачевой и А. М. Розеном в их письме и редакцию [4].

Образец «Ж» — единственный в опытах авторов, не содержащий влаги, несмотря ı потерю в результате сушки при 550° С части кислорода, по данным табл. 1 [4], был :тивней всех других образцов как по обмену с CO_2, так и по обмену в результате :акции окисления, за исключением образца «Д». Таким образом попытка объяснить :сутствие обмена в наших работах удалением активного кислорода, представляется :состоятельной из их же экспериментальных данных. Это тем более несостоятельно ıя опытов с CuO, где температура термической диссоциации более чем на 400° выше аксимальной температуры сушки нашего катализатора (соответственно 925 и 500° С).

Ссылка на то, что причиной отсутствия обмена может быть большая скорость отока газа в наших опытах, является плодом недоразумения. Для нашей методики о принципиально не может иметь значения, так как изотопному анализу подвер- ался не кислород газовой смеси, а кислород катализатора, и глубина обмена, при рочих равных условиях, могла зависеть только от общего количества каталитически вязавшегося на контакте кислорода. В наших опытах с MnO_2 [1] стехиометрическое одержание кислорода в навеске катализатора каждый раз составляло 0,73 г. При том количество связавшегося в углекислоту кислорода составляло от 0,54 до 1,17 г. опытах же с CuO [2] количество каталитически связавшегося на навеске контакта ислорода в 4—7 раз превышало его содержание в навеске, и тем не менее изотопный остав кислорода катализатора также остался неизменным.

Вызывает недоумение трактовка С. М. Карпачевой и А.М. Розен приведенных ими итературных данных. В работе Винтера [5] кислородный обмен на MnO_2 и CuO овсе не изучался. В работе Аллена и Лаудера [6] начало кислородного обмена на uO было замечено лишь при температуре около 400° С. Морита [7] нашел, что кисло- одный обмен на CuO не наблюдается вплоть до 600° С, а на MnO_2 становится заметным олько при температуре выше 300° С. Характерно, что и во всех других работах обмен ежду газообразным кислородом и кислородом различных окислов имеет место лишь, ри высоких температурах [8—10]. С этой точки зрения, кислородный обмен на MnO_2, амеченный С. М. Карпачевой и А. М. Розен [4] уже при 25°, представляется нам един- твенным исключением.

Важность однозначного решения вопроса об участии кислорода контакта в про- ессе окислительного катализа, наличие противоречий в результатах разных авторов возникшая дискуссия настоятельно требуют особо четкого описания деталей методи- и, без чего невозможен объективный критический анализ исследования.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
4.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

. Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский, ДАН, 72, 297, 1950.
. Г. Я. Туровский и Ф. М. Вайнштейн, ДАН, 78, 1173, 1951.
. С. М. Карпачева и А. М. Розен, ДАН, 68, 1057, 1949.
. С. М. Карпачева и А. М. Розен, Журн. физ. химии, 27, 146, 1953.
. R. Winter, Discus. Farad. Soc., 8, 231, 1950.
. Allen a. Lauder, Nature, 164, 142, 1949.
. Morita, Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 656, 1938; 15, 1, 1940.
. Л. Я. Маргулис и Е. Г. Плышевская, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 415, 1952.
. R. Winter, Journ. Chem. Soc., 1170, 1950.
0. W. Gameron, A. Farcas, L. Litz, Journ. Phys. Chem., 57, 229, 1953.

О СТАТЬЯХ Д. Б. ГОГОБЕРИДЗЕ С СОТРУДНИКАМИ ПО ВОПРОСАМ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И МАЯТНИКОВОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ТВЕРДОСТИ [1, 2]

Л. А. Шрейнер

В статье Д. Б. Гогоберидзе, Н. А. Копацкого и В. Т. Сахова [1] авторы пытаются отрицать влияние поверхностно-активных веществ на процессы деформации и разрушения твердых тел. Для подтверждения такой точки зрения авторы этой статьи исследовали влияние поверхностно-активных веществ при определении твердости по Бринеллю, микротвердости при вдавливании алмазной пирамиды и предела прочности на растяжение образцов металлов сравнительно большого диаметра порядка 20 мм.

Однако не было соблюдено одно необходимое условие, сводящееся к тому, что для доказательства ошибочности той или иной точки зрения необходимо или повторить экспериментальные работы, лежащие в основе критикуемых положений, или показать, что применявшиеся методы исследования являются порочными, а потому не дают возможности делать соответствующие выводы. Д. Б. Гогоберидзе и его сотрудники провели испытания в условиях, при которых заведомо отсутствует заметное влияние внешней среды на деформации или на условия разрушения твердых тел: в одних случаях из-за характера напряженного состояния, в других — в связи с размерами образцов.

П. А. Ребиндер и его сотрудники (см., например, работу Е. К. Венстрем и П. А. Ребиндера [3] и там же литературу вопроса) исследовали влияние поверхностно-активных веществ при растяжении (или при кручении [4]) тонких моно- или поликристаллических проволок диаметром 0,5—1 мм, а не на образцах диаметром в 20 мм, что должно было бы быть известным Д. Б. Гогоберидзе. Благодаря работам Г. В. Карпенко [5], распространившим представления и исследования П. А. Ребиндера на область усталостного разрушения металлов, мы знаем, что влияние адсорбирующихся (поверхностно-активных) веществ наблюдается и на образцах значительного диаметра, но именно в условиях усталостного разрушения, которому всегда предшествует постепенное «расшатывание» структуры образца, начиная с поверхности по слабым местам. Такое «расшатывание» может быть, как показали обширные экспериментальные исследования Г. В. Карпенко, значительно облегчено под влиянием поверхностно-активной среды. Влияние условий опыта на адсорбционный эффект облегчения деформаций металлов подробно рассмотрено П. А. Ребиндером и В. И. Лихтманом [6]; по необъяснимым причинам все эти упомянутые нами работы игнорируются Д. Б. Гогоберидзе и сотрудниками.

Перейдем к рассмотрению положений, развиваемых Д. Б. Гогоберидзе по вопросам твердости, так как они имеют более непосредственное отношение к автору данной статьи. Д. Б. Гогоберидзе пишет, что некоторые авторы, «ссылаясь на неверные представления о наличии условий всестороннего сжатия при измерениях твердости и микротвердости статическими методами, утверждают, что твердость не должна меняться под действием поверхностно-активных веществ». Действительно, такое положение было выдвинуто автором данной статьи. Оно получило убедительное подтверждение в экспериментальных результатах Д. Б. Гогоберидзе с сотрудниками [1]. Эти авторы по непонятным причинам не называют при этом моей фамилии, что следовало бы сделать; в списке литературы к статье [1] также не указана моя монография [7], где этот вопрос рассмотрен довольно подробно.

Прежде всего Д. Б. Гогоберидзе отрицает, что при вдавливании различных наконечников в твердое тело напряженная область находится в условиях всестороннего сжатия. Он даже подчеркивает, что утверждение о наличии всестороннего сжатия «лишено всяких физических оснований». Однако Д. Б. Гогоберидзе при этом, очевидно, забывает, что в теории упругости А. Н. Динником [8] и Н. М. Беляевым [9] полностью решена задача о вдавливании шара. В этих работах было показано не только наличие всестороннего сжатия при вдавливании шара, что, впрочем, ясно и без теории упругости, но и дана полная картина распределения напряжений как на поверхности соприкосновения, так и в объеме испытуемого тела. Из этих работ вытекает важное следствие, что касательные напряжения имеют максимальную величину в глубине тела по оси симметрии, а не на поверхности. Вследствие этого касательные напряжения достигают своего предельного значения прежде всего в глубине тела, и там начинается пластическое течение, тогда как на поверхности контакта еще нет никаких следов остаточных

деформаций, что подтверждено и экспериментально [10]. Процесс пластического течения на поверхности начинается значительно позже, причем объем вытесненного металла за счет поверхностного течения составляет относительно малую долю от общего объема лунки.

Все это и дало мне основание утверждать, что при измерении твердости вдавливанием поверхностно-активные вещества не могут сколько-нибудь заметно понизить твердость, за исключением случаев достаточно пористых тел. Приведенная в статье Д. Б. Гогоберидзе фотография стопки медных пластинок, в которую был вдавлен шарик, ничего не доказывает, как и данные к ней пояснения.

По тем же причинам, которые нами указаны выше, Д. Б. Гогоберидзе пришел к совершенно неправильным выводам, приведенным на стр. 173 его книги по твердости [11], о возможности сопоставления величины твердости с теоретической прочностью. Д. Б. Гогоберидзе пишет: «во всяком случае здесь имеют место величины твердостей и прочностей, близкие к тем, которые следовало бы ожидать на основании борновской теории кристаллической решетки, т. е. налицо та теоретическая прочность, которая давно была предсказана акад. А. Ф. Иоффе». Как мы многократно указывали [7, 12], высокие значения прочности на вдавливание объясняется именно тем, что напряженная область при этом находится в условиях сильного всестороннего сжатия (неравномерного), чего, к сожалению, не учитывал Д. Б. Гогоберидзе.

Теоретическая прочность вычислялась для случая хрупкого разрыва, а не для условий всестороннего сжатия. Поэтому сопоставление абсолютных значений теоретической прочности с твердостью на вдавливание действительно лишено физических оснований.

Спрашивается, с какой же целью была проделана довольно большая экспериментальная работа, достоверность которой в общем не вызывает сомнений? Если целью работы было доказать, что поверхностно-активные вещества вообще не оказывают влияния на процессы деформации и разрушения твердых тел, то на основании проведенной работы такого вывода делать никак нельзя. Полученные результаты только показывают, что при определении твердости вдавливанием и при разрыве образцов достаточно большого диаметра внешняя среда не оказывает влияния, но никто никогда не утверждал обратного. Даже, наоборот, в уже помянутых наших работах, а также в других работах П. А. Ребиндера и его сотрудников многократно подчеркивалось, что в таких условиях нельзя ожидать заметного эффекта.

Проведенная Д. Б. Гогоберидзе с сотрудниками работа бесполезна также и потому, что подобные экспериментальные данные уже описаны в литературе, в частности приводятся в книге О' Нейля [13], очевидно хорошо известной авторам статьи [1]. Многими авторами было показано, что различные смазки не оказывают влияния на величину твердости, измеряемую при вдавливании наконечников различной формы.

Таким образом, в статье [1] нет ничего нового. Она может внести только путаницу в данную область в результате неправильных представлений о механизме деформирования и разрушения твердых тел, в частности, в условиях измерения твердости.

Необходимо кратко остановиться и на первой статье Д. Б. Гогоберидзе [2], посвященной вопросу о применимости маятника-диспергатора для измерения твердости. Прежде всего необходимо указать, что никто не утверждал инвариантности маятниковой твердости, ее независимости от условий измерения. Так, например, в моей книге [7] приведены экспериментальные данные П. А. Ребиндера и его сотрудников по маятниковой твердости минералов шкалы Моса и метод измерения, использованный ими. Этот метод основан на подборе нагрузок для правильного определения относительных значений твердости. Далее, В. Н. Рожанским [14] при рассмотрении теории маятникового метода показано, что маятниковая твердость существенно зависит от радиуса кривизны опор маятника, его момента инерции и веса. Зависимость маятниковой твердости от направления колебаний при измерении на кристаллической грани (вследствие анизотропии) также давно известна [15].

При использовании маятникового метода действительно возникают большие трудности, которые могут привести неопытных исследователей, особенно при формальной постановке вопроса, к неправильным, искаженным результатам. Однако в ряде случаев этот метод дает правильную картину явления. Его следует рекомендовать в тех случаях, когда процесс хрупкого разрушения или пластического деформирования протекает во времени при многократном непрерывном воздействии. Маятниковый метод полезен, когда деформируемый объем сравнительно мал и сосредоточен вблизи поверхности тела. Поэтому его можно рекомендовать для определения местной прочности и для исследования процессов поверхностного упрочнения.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
24.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Б. Гогоберидзе, Н. А. Копацкий, В. Б. Сахов, Журн. химии, **27**, 607, 1953.
2. Д. Б. Гогоберидзе, Журн. физ. химии, **26**, 310, 1952.
3. Е. К. Венстрем и П. А. Ребиндер, Журн. физ. химии, **26**, 1847, 1
4. П. Д. Новокрещенов, Н. Е. Маркова, П. А. Ребиндер, Д **48**, 549, 1949.
5. Г. В. Карпенко, ДАН, **53**, 1225, 1950.
6. П. А. Ребиндер и В. И. Лихтман, ДАН, **49**, 219, 1949.
7. Л. А. Шрейнер, Твердость хрупких тел, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1
8. А. Н. Динник, Удар и сжатие упругих тел, Киев, 1909.
9. Н. М. Беляев, Статья в сб. «Инж. сооружения и строительная механи Л., 1924.
10. Д. Г. Феннль, Подшипник, № 1, 1937.
11. Д. Б. Гогоберидзе, Твердость и методы ее измерения, Машгиз, М.— 1952.
12. Л. А. Шрейнер, ДАН, **34**, 136, 1942.
13. Л. О' Нейль, Твердость металлов, ОНТИ, М.— Л., 1940.
14. В. Н. Рожанский, Журн. физ. химии, **19**, 1056, 1949.
15. В. Д. Кузнецов. Физика твердого тела, т. I, 2-е изд., Томск, 1937. Н. Давиденков, М. В. Классен-Неклюдова, ЖЭТФ, **2**, 412, 1

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О НЕКОТОРЫХ ПРОТИВОРЕЧИЯХ В ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ВТОРОГО РОДА

(В связи с уравнениями Эренфеста)

М. П. Мохнаткин

Как известно, Эренфест (1933 г.) для объяснения некоторых особенностей в фазовых превращениях твердого метана (при 28° К) хлористого и бромистого аммония, жидкого гелия и т. д. выдвинул гипотезу о возможности таких фазовых переходов (второго рода), для которых теплота фазового превращения равна нулю ($Q = 0$) и фазовые превращения происходят без изменения объема системы ($\Delta V = 0$). Если молекулы в обеих фазах одинаковы, то такие фазы должны иметь одинаковые молярные энтальпии ($H_1 = H_2$), одинаковый молярный объем ($V_1 = V_2$) и одинаковую энтропию $\left(\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = 0\right)$. Хотя точность наблюдений подобных фазовых превращений не дает еще возможности сделать решительное заключение о строгости гипотезы Эренфеста, эта гипотеза получила широкое распространение в нашей научной и учебной литературе под видом якобы строго обоснованной теории для объяснения новых явлений в фазовых превращениях [1,2].

Условия Эренфеста для фазовых равновесий второго рода можно записать в виде

$$\Delta\varphi = 0;\ \Delta\varphi_T = 0;\ \Delta\varphi_p = 0$$

$$\varphi_1 = \varphi_2;\ \left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial T}\right)_p : \left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial p}\right)_T,$$

где φ_1 и φ_2 — удельные термодинамические потенциалы вещества в первой и во второй фазах.

Повторным дифференцированием уравнений $\Delta\varphi_T = 0$; $\Delta\varphi_p = 0$ вдоль некоторой кривой равновесия $p = p_s(T)$ получают уравнения [1,2]

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{TT}\,dT + \Delta\varphi_{Tp}\,dp = 0, \\ \Delta\varphi_{pT}\,dT + \Delta\varphi_{pp}\,dp = 0. \end{aligned} \tag{1}$$

Постулируя нетривиальное решение этой системы уравнений, выводят известное первое уравнение Эренфеста для скачка теплоемкости ΔC_p при фазовых переходах второго рода [1,2]:

$$C_p'' - C_p' = \Delta C_p = -T\,\frac{\left[\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]^2}{\left[\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]} \tag{2}$$

или

$$\Delta C_p = T\,\frac{(\Delta\alpha)^2 V_0^2}{\Delta\beta\, V},$$

где α — коэффициент объемного расширения, β — коэффициент объемного сжатия газа.

Аналогично, дифференцируя уравнения $\Delta F_T = 0$ $\left(\Delta S = \frac{Q}{T} = 0\right)$; $\Delta F_V = 0$ (п независимых переменных T, V), получают уравнения [1]:

$$\Delta F_{VT}\, dT + \Delta F_{VV}\, dV = 0,$$

$$\Delta F_{TT}\, dT + \Delta F_{TV}\, dV = 0.$$

Постулируя вновь нетривиальное решение этой системы уравнений (3), выводит второе уравнение Эренфеста для скачка теплоемкости ΔC_V при фазовых переход второго рода [1]

$$C_V'' - C_V' = \Delta C_V = T \frac{\left[\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]^2}{\left[\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]}.$$

Весьма существенно заметить, что эти уравнения (2), (4) до сих пор не подвергали строгому количественному сравнению с данными опыта*. В литературе неоднократн высказывались суждения о несостоятельности теории Эренфеста, но все попытк теоретического анализа в этом направлении [6] не давали возможности однозначн подтвердить этот тезис**.

Неизменный интерес к теории фазовых равновесий второго рода вызывается те дополнительным обстоятельством, что гипотеза Эренфеста противоречит известны условиям равновесия термодинамической системы. Из уравнений Эренфеста: $\Delta\varphi = 0$ $\Delta\varphi_T = 0$; $\Delta\varphi_p = 0$, следует, что при равновесии фаз поверхности их термодинамиче ских потенциалов не пересекаются, а лишь касаются. Поэтому некоторые исследова тели [1,2] рассматривают гипотезу Эренфеста как начало новой теории фазовы превращений, а фазовые переходы второго рода при этом рассматривают как особы явления, не имеющие никакой связи с обычными переходами (первого рода).

Однако такая точка зрения встречает обоснованные возражения. В этом отношени следует выделить работы лаборатории В. К. Семенченко [7—9]. Изучая скачк теплоемкостей при критических явлениях, В. К. Семенченко приходит к вывод что фазовые переходы второго рода всегда являются лишь некоторым предельным слу чаем фазовых переходов первого рода (при $Q \to 0$; $\Delta V \to 0$). Фазовые переходы второ рода вместе с критическим явлениями В. К. Семенченко объединяет в группе обо щенных критических явлений***.

В данной заметке автор обращает внимание на некоторые противоречия в осно ных предпосылках теории Эренфеста. Эти противоречия, по мнению автора, мог служить основанием для более критического анализа научного значения современн теории фазовых переходов второго рода.

В теории Эренфеста принимается, что при фазовых превращениях второго ро изменение энтропии равно нулю ($S_1 = S_2$; $\Delta S = \frac{Q}{T} = 0$; $\Delta\varphi_T = 0$; $\Delta F_T = 0$). Э условие непосредственно не подтверждено какими-либо данными опыта. Справедливос его обычно постулируется из предположения, что это условие всегда находится неразрывной связи с другим условием фазового перехода: $\Delta V = 0$; ($\Delta\varphi_p = 0$), котор действительно подтверждается целым рядом опытов для данного рода фазов превращений [3]. Совместимость этих двух условий в современной теории фазов переходов второго рода принято выражать в форме определенных утверждений одновременном равенстве всех первых частных производных термодинамическ потенциалов фаз: $\Delta\varphi_p = 0$; $\Delta\varphi_T = 0$; $\Delta F_V = 0$; $\Delta F_T = 0$. Однако такое утвержден не имеет необходимой научной достоверности, так как определенной зависимос между условиями $\Delta V = 0$ и $\Delta S = 0$ для всех случаев фазовых превращений указа нельзя. Больше того, требование обязательной совместимости условий $\Delta V = 0$ $\Delta S = 0$ при фазовых переходах второго рода приводит к ряду противоречий.

---

* Лайп [3] пытался показать, что формулы Эренфеста не согласуются с да ными опыта, но в работе, в свою очередь, допустил ряд грубых ошибок [4,5].

** Наиболее полную сводку литературы по этому вопросу можно найти в р боте В. К. Семенченко [8].

*** В связи с этим нельзя не указать на некоторую непоследовательность теоретических обобщениях В. К. Семенченко. Так, подтверждение справедливос своей теории фазовых переходов второго рода В. К. Семенченко [8] пытается усм реть в том, что из этой теории при некоторых дополнительных предположени можно вывести уравнение Эренфеста. Такая непоследовательность не вытекает существа концепции В. К. Семенченко.

Рассмотрим, например, условие $\Delta F_T = 0$ ($\Delta V = 0$, $\Delta S = 0$)

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V.$$

Как известно, для температурного хода «свободной» энергии (F) конденсированных фаз можно записать выражения:

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V = -\int_0^T \frac{C_V'}{T}\,dT, \quad \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V = -\int_0^T \frac{C_V''}{T}\,dT.$$

Поэтому условие Эренфеста $\Delta F_T = 0$ ($\Delta S = 0$; $\Delta V = 0$) для фазовых равновесий второго рода можно представить в виде:

$$\int_0^T \frac{C_V'}{T}\,dT = \int_0^T \frac{C_V''}{T}\,dT, \tag{5}$$

где C_V' и C_V'' — теплоемкости вещества в различных фазах.

Если для теплоемкостей фаз в соответствии с современной теорией теплоемкости твердых тел принять выражения $C_V' = D_3\left(\frac{\theta_1}{T}\right)$ и $C_V'' = D_3\left(\frac{\theta_2}{T}\right)$, то равенство этих интегралов возможно лишь в том случае, когда $C_V' = C_V''$ или $\Delta C_V = 0$ (теплоемкость C_V вещества в обеих фазах должна быть одинакова). Нет необходимости подробно доказывать, что всякие иные предположения в этом случае неизбежно приведут к противоречиям с фактами современного учения о теплоемкости твердых тел.

С другой стороны, из равенства теплоемкостей вещества в различных фазах ($C_V' = C_V''$), непосредственно вытекающего из условий Эренфеста, следует, что при фазовом равновесии второго рода должно выполняться не только условие $\Delta F_T = 0$, как того требует гипотеза Эренфеста, но и равенство $\Delta F_{TT} = 0$. При этих условиях формулы Эренфеста (2), (4) для скачков теплоемкости ΔC_V и ΔC_p теряют то значение, на которое они претендуют («скачки» равны нулю), а системы уравнений (2), (3) представляются системами неопределенных уравнений (тождеств), допускающих бесчисленное множество произвольных решений*. Это противоречие в теории Эренфеста, по нашему мнению, еще раз свидетельствует о том, что гипотеза Эренфеста об условиях фазовых превращений второго рода нуждается в значительных изменениях.

Саратовский педагогический институт

Поступила 5.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, ГТТИ, 1938.
М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, Москва, 1951.
Lype, Phys. Rev., **69**, 1946.
Bridgman, Phys. Rev., **70**, 425, 1946.
Oldenburger, Phys. Rev., **70**, 1946.
П. Эпштейн, Курс термодинамики, 1948.
В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, **21**, 1461, 1947.
В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, **36**, 1337, 1952.
В. К. Семенченко, ДАН, **87**, 441, 1952.

---

* Следует отметить, что в формулах Эренфеста в действительности выражен не скачок теплоемкости в процессе фазового превращения, а неправильно записана разность теплоемкостей двух фаз: вместо $\Delta C_p = T\Delta\left(\frac{\alpha^2}{\beta}\right)\frac{V_0^2}{V} + \Delta C_V$ записано $\Delta C_p = T\frac{(\Delta\alpha)^2 V_0^2}{\Delta\beta V}$. Иного смысла, как видно, формулы Эренфеста иметь не могут, так как они «выведены» на основе противоречивых предпосылок.

К ВОПРОСУ О КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ СОЕДИНЕНИЯ Ag_7NO_{11}

Г. С. Жданов и З. В. Звонкова

Вопрос о строении высших кислородных соединений серебра имеет важное з чение для теоретической кристаллохимии. В связи с этим различными авторами трижды проведен рентгеноструктурный анализ одного и того же соединения Ag_7N Брекеном [1] была определена элементарная ячейка этого соединения, но расшифро структуры проведена им по неправильной методике, вследствие чего была предлож ошибочная модель структуры $Ag_2O_3(N)$. В нашей работе [2] впервые расшифро кристаллическая атомная структура этого соединения и установлена форм $2Ag_{I_3}O_4 \cdot Ag_{II}NO_3$. Недавно опубликованная работа Г. Б. Бокия и Н. Н. Смирн [3] подтверждает нашу расшифровку структуры в отношении расположения ато серебра Ag_I, Ag_{II} и группы NO^-_3. Однако недостатком работы Г. Б. Бокия и Н. Н. С новой, к сожалению, явилось то, что при расшифровке структуры оказались п рянными атомы кислорода, которые не были экспериментально обнаружены им проекции электронной плотности (возможно, из-за неточного измерения интенсивно по рентгенограммам КФОР). На этом основании Г. Б. Бокием и Н. Н. Смирн был сделан вывод, что прямое экспериментальное рентгеноструктурное определ положения легких атомов кислорода в присутствии тяжелых атомов серебра невоз но. С этим выводом нельзя согласиться, так как точная методика рентгеностру ного анализа позволяет определять положение атомов кислорода в присутствии ат серебра в структурах комплексных соединений типа Ag_7NO_{11}

Пользуясь этим случаем, приводим (см. таблицу) полученные нами в 1948 г. э риментальные данные по сечению трехмерной функции межатомных векторов P кристалла Ag_7NO_{11}.

Метод построения функци $P(xxx)$ для случая оси симметрии 3-го порядка оп в работе Н. В. Белова и В. П. Бутузова [4]. В верхней строчке таблицы даны ко наты в 48 долях пространственной диагонали ячейки и в нижней строке выде максимумы функций, соответствующие межатомному расстоянию Ag_I — O.

Функция P (xxx) кристалла

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1,352	705	3	177	138	138	252	158	125	66	6	28
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
28	4	62	121	152	230	134	140	179	15	655	1248

Данные этой таблицы отчетливо показывают положение атомов кислорода, с дающее с размещением атомов, определенным из проекции электронной плот кристалла [2], на которой также наглядно выявляются атомы кислорода

В настоящее время одной из методических задач большинства структурных и дований комплексных соединений является не просто нахождение положения л атомов в присутствии тяжелых атомов, а следующая ступень рентгеноанализа, а но, получение точных межатомных расстояний.

Методическая неточность в работе Г. Б. Бокия и Н. .Н. Смирновой привела вершенно необоснованному и неправильному предположению о существовании в с туре Ag_7NO_{11} наряду с ионами кислорода O^{2-} и перекисных ионов O_2^{2-} и к напис формулы этого соединения в виде $Ag^+Ag_6^{++}O_4^{--}(O_2^{--})_2NO_3^-$. Следовательно, попыт визовать (по выражению Г. Б. Бокия и Н. Н. Смирновой) химические данные Скапави-Григорьевой и И. Л. Шимановича, которые предложили правильную фо

$2Ag_3O_4 \cdot AgNO_3$, методически несостоятельна. Нельзя принять за кристаллохимические доказательства ряд теоретически не обоснованных доводов Г. Б. Бокия и Н. Н. Смирновой, например, что расстояние О—О, равное 2,47 Å, слишком «тесно» для размещения атомов кислорода. Если сравнить это расстояние, например, с расстоянием О—О, равным 2,45 Å, полученным Н. В. Беловым и Р. Г. Матвеевой [5] в структуре берилла, то в структуре Ag_7NO_{11} расстояние О—О, равное 2,56 Å (при x=0,371 по нашей проекции электронной плотности), не «тесное», а нормальное. Нельзя также проводить сравнение кристаллических структур кислородных соединений серебра с кислородными соединениями редкоземельных элементов без учета различия их химического строения в смысле ковалентного и ионного характера связей и др. В варианте структуры Ag_7NO_{11}, предлагаемом Г. Б. Бокием и Н. Н. Смирновой, расстояние от ионов кислорода O^{2-} в положении 16*e* до центра ближайшего перекисного иона O_2^{2-} в положениях 4*c* или 4*d* равно 2,14 Å. Отсюда, в наиболее благоприятном случае при повороте ионов O_2^{2-} в направлениях, перпендикулярных соответствующим тройным осям, занятым ближайшими ионами кислорода, расстояние О—О получается 2,24 Å. При вращающихся гантелях O_2^{2-} расстояние О—О будет еще меньше. Таким образом, утверждая, что расстояние О—О, равное 2,47 Å, является «тесным» для размещения атомов кислорода, Г. Б. Бокий и Н. Н. Смирнова предлагают заменить его на значительно более «тесное» расстояние О—О, равное 2, 24 Å. Следует согласиться с Г. Б. Бокием и Н. Н. Смирновой в том, что их работа является незаконченной, вследствие чего они пришли к неправильным утверждениям.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
17.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

Brackken, Norske Vidensk. Selskab. Forhandl., 7, 143, 1934.
З. В. Звонкова и Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, 22, 1284, 1948.
Г. Б. Бокий и Н. Н. Смирнова, ДАН, 91, 821, 1953.
Н. В. Белов и В. П. Бутузов, ДАН, 57, 819, 1947.
Н. В. Белов и Р. Г. Матвеева, Труды Ин-та кристаллогр., 6, 69, 1951.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БЕНЗОЛА

В. М. Кожин

Размеры ячейки бензола при —22° С: $a = 7{,}44$; $b = 9{,}15$; $c = 6{,}81$kX и простра ственная группа D_{2h}^{15}—P_{bca} были определены ранее Коксом [1]. Малое число изм ренных отражений не дало возможности автору найти координаты атомов углеро и размеры межатомных расстояний.

Фундаментальность значения для химии строения бензольного кольца требу проведения точного измерения межатомных С—С расстояний. Это и послужи причиной данного исследования.

Хорошо образованные монокристаллы бензола, выращенные из расплава, испол зовались для получения рентгенограмм качания и гониометра при Cu K_α — излучени Методика получения рентгенограмм на рентгеногониометре для низких температ описана нами ранее [2].

Расчетом рентгенограмм, снятых при вращении около осей b и c кристалла, подтве ждена пространственная группа D_{2h}^{15}— P_{bca} и найдены размеры ячейки при —195° $a = 7{,}27_7 \pm 0{,}01$kX, $b = 9{,}45_2 \pm 0{,}01$kX, $c = 6{,}72_8 \pm 0{,}01$ kX.

Для расчета параметров ячейки были использованы отражения при больших угл ϑ (60—80°).

Уменьшение размеров ячейки связано с понижением температуры образца. $\vartheta > 2$

Надеемся, что исследование при температуре —195° С позволит получить дост точное число отражений и найти молекулярную структуру бензола на основе постро ния трехмерных рядов электронной плотности.

Академия наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
16.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Cox, Proc. Roy. Soc. A, 135, 491, 1932.
2. В. М. Кожин и А. И. Китайгородский, Журн. физ. химии, 2 534, 1953.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Т. В. Ивановская

Как известно, металлы группы железа при их электролитическом выделении на катоде обнаруживают своеобразие, в основном сказывающееся в необходимости высокого перенапряжения этого процесса, который сопровождается образованием высокодисперсного осадка столбчатой структуры.

При истолковании этих особенностей использовались либо представления о ведущей роли сольватного комплекса (химическая поляризация), либо склонность этих металлов к образованию пассивирующих пленок. Однако указанные представления не привели еще к однозначному истолкованию всех особенностей, и, таким образом, вопрос о природе этих явлений можно считать еще открытым.

В настоящей работе рассматривается возможность обоснования своеобразия электрохимического поведения металлов группы железа строением атомов этих металлов.

Согласно современным представлениям, как атомы, так и ионы металлов группы железа имеют результирующий спиновый момент, отличный от нуля. Так, термы атомов Fe^{26}, Co^{27}, Ni^{28} выражаются соответственно $(3d^64s^2)^2D_4$; $(3d^74s^2)^4F_{9/2}$; $(3d^84s^2)^3F_4$. В скобках указаны электронные конфигурации заполняющихся оболочек.

Наличие момента у атомов и ионов этих металлов обуславливает их электрохимическое поведение. Организация зародыша новой фазы (элементарной ячейки) из частиц, имеющих результирующий момент, отличный от нуля, должна быть более затрудненным процессом по сравнению с таковым для частиц, не имеющих момента, т. е. с заполненными оболочками. При кристаллизации к условию близкого схождения частиц добавляется еще условие соответствующей ориентации момента этих частиц. Последнее обстоятельство должно отразиться на работе образования зародыша (увеличение ее), так как вероятность процесса уменьшается. Увеличение работы образования зародыша ведет к появлению перенапряжения при кристаллизации металлов группы железа на катоде.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
17.XI.1953

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ СХОДНЫХ (ОДНОТИПНЫХ) РЕАКЦИЙ

В. А. Киреев

Здесь излагается метод расчета температурной зависимости констант равновесия сходных (однотипных) реакций, шире применимый, чем описанный автором ранее [1].

Пользуясь общим термодинамическим соотношением

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}, \tag{1}$$

выражающим константу равновесия K реакции через соответствующие изменения энтальпии ΔH° и энтропии ΔS° в стандартных условиях, представим его в виде

$$\frac{1}{\Delta H^\circ} \ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R\Delta H^\circ} - \frac{1}{RT}. \tag{2}$$

Рассматривая две реакции X и Y при одинаковых температурах, напишем для этих реакций уравнения вида (2), различая индексами x и y относящиеся к ним величины. Вычитая одно уравнение из другого, получаем

$$\frac{1}{\Delta H_y^\circ} \ln K_y - \frac{1}{\Delta H_x^\circ} \ln K_x = \frac{\Delta S_y^\circ}{R\Delta H_y^\circ} - \frac{\Delta S_x^\circ}{R\Delta H_x^\circ}. \tag{3}$$

После небольших преобразований это соотношение можно представить в виде

$$\ln K_y = \alpha_H \ln K_x + \frac{\Delta S_y^\circ - \alpha_H \Delta S_x^\circ}{R}, \tag{4}$$

где

$$\alpha_H = \frac{\Delta H_y^\circ}{\Delta H_x^\circ}.$$

При выражении констант равновесия через активности равенство (4) является вполне строгим термодинамическим соотношением, не зависящим ни от каких частных допущений и применимым к любой паре реакций (не только к однотипным) и к любым условиям их проведения (при одинаковой температуре).

Для однотипных реакций исследование, произведенное автором, показывает

1) что отношение тепловых эффектов двух данных однотипных реакций обычно практически не изменяется с температурой (кроме случаев, когда один из них проходит через нуль или является очень малым), т. е. что для них можно допустить

$$\alpha_H = \frac{\Delta H_y^\circ}{\Delta H_x^\circ} = \text{const}; \tag{5}$$

2) что можно принять* не зависящим от температуры и свободный член уравнения (4)

$$\frac{\Delta S_y^\circ - \alpha_H \Delta S_x^\circ}{R} = \text{const} = C. \tag{6}$$

---

* Это допущение не является независимым от допущения (5), а связано с ним, что можно видеть из следующего. Пользуясь уравнениями изобары (или изохоры) двух реакций X и Y при одинаковой температуре

$$\frac{d \ln K_x}{dT} = \frac{\Delta H_x^\circ}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln K_y}{dT} = \frac{\Delta H_y^\circ}{RT^2}$$

Обозначая постоянную 0,4343 C через β, можно уравнение (4) представить в виде

$$\lg K_y = \alpha_H \lg K_x + \beta. \tag{9}$$

Это уравнение в линейной форме связывает $\lg K$ двух однотипных реакций при одинаковых температурах. Оно дает возможность выразить в явной форме температурную зависимость константы равновесия требуемой реакции Y, если таковая известна для какой-нибудь другой реакции X, однотипной с первой, и если для первой реакции известны или константы равновесия при двух температурах, или константа равновесия при одной температуре и отношение тепловых эффектов обеих реакций при одинаковой температуре. Последнее часто бывает ценно в том отношении, что позволяет ограничиться данными, относящимися к комнатным температурам, в частности к 25° С.

Сопоставление данного метода с описанным автором ранее (первым) методом [1] показывает, что данный метод шире применим, чем первый (вследствие менее жестких условий применимости), но требует больше исходных данных. В самом деле, в отношении тепловых эффектов первый метод основывался на допущении о независимости разности $(\Delta H_y^\circ - \Delta H_x^\circ)$ их температуры и, следовательно, требовал равенства попарно всех коэффициентов при одинаковых степенях T в выражении $\Delta H^\circ = f(T)$ сравниваемых реакций, а допущение (5) удовлетворяется лишь пропорциональностью этих коэффициентов между собой. (Требуется также и пропорциональность их значениям ΔH_0°, но зато отпадают некоторые другие ограничения.)

В отношении изменений энтропии первый метод основывался на допущении о равенстве их в обеих реакциях $\Delta S_x^\circ = \Delta S_y^\circ$, а данный метод удовлетворяется лишь независимостью от температуры разности $\Delta S_y^\circ - \alpha_H \Delta S_x^\circ$, допуская этим возможность применения его к менее однотипным реакциям, в которых изменения энтропии не вполне одинаковы, и отражая их различие. Вследствие этого данный метод шире применим и для реакций, менее однотипных, он обладает большей точностью, чем первый.

Однако первый метод дает возможность определять константы равновесия требуемой реакции при тех или других температурах, удовлетворяясь знанием для нее только теплового эффекта при одной какой-нибудь температуре, если необходимые данные известны для какой-нибудь реакции, однотипной с этой. Второй же метод требует для расчета знания или констант равновесия рассматриваемых реакций при двух каких-нибудь температурах, или константы равновесия при одной температуре и отношения тепловых эффектов сравниваемых реакций.

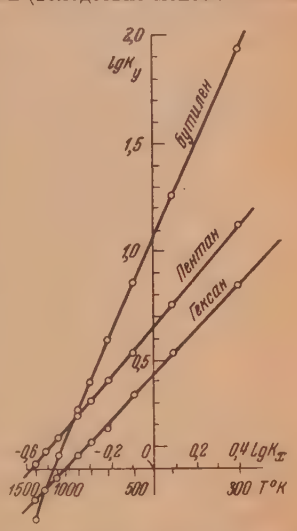


Рис. 1. Соотношение между константами равновесия K_y реакций изомеризации по уравнению (а) пентана, гексана и α-бутилена и константами равновесия K_x реакции изомеризации бутана

На рис. 1 представлен пример применения рассматриваемого метода для сопоставления констант равновесия реакций изомеризации нормального алкана и в 2-метилалкил в состоянии газа в стандартных условиях

$$\text{н-}C_nH_{2n+2} = \text{2-}CH_3\,C_{n-1}H_{2n-1}. \tag{а}$$

По оси абсцисс отложены $\lg K$ реакции изомеризации бутана, а по оси ординат — те же величины для пентана и гексана. (Для высших гомологов данные не показаны, так как константы равновесия этих реакций практически совпадают с таковыми для

и решая их совместно, получаем

$$d \ln K_y = \frac{\overline{\Delta H_y^\circ}}{\Delta H_x^\circ}\, d \ln K_x. \tag{7}$$

Интегрируя полученное уравнение при допущении (5), имеем

$$\ln K_y = \alpha_H \ln K_x + C, \tag{8}$$

где C — постоянная интегрирования. Сопоставление этого уравнения с (4) приводит к выводу, что постоянная

$$C = \frac{\Delta S_y^\circ - \alpha_H \Delta S_x^\circ}{R}.$$

гексана.) Хотя к реакциям изомеризации бутана, пентана и гексана метод сходны (однотипных) реакций не должен быть строго применим, так как для этой реакции он являются первыми членами гомологического ряда, однако это еще не вызывает замет ного отклонения рассматриваемой зависимости от линейной. Но если сопоставит подобным же образом реакции изомеризации бутана и бутилена, то такая зависимост обнаруживает хотя и незначительное, но все же явное отклонение от линейной.

В качестве примера расчета по этому методу в табл. 1 приводятся результат расчета констант равновесия реакции гидрирования этилена (реакция Y) по данны для реакции гидрирования пропилена (реакция X). К такому сопоставлению (дл первых членов гомологического ряда) метод сходных (однотипных) реакций не являетс строго применимым.

В основу расчета были приняты справочные данные [2], относящиеся к 25° (так как для других реакций справочные данные наиболее доступны обычно именно дл этой температуры. Расчет был проведен по следующим данным. Для гидрировани пропилена тепловой эффект определялся по теплотам образования этана (—20,23 ккал/моль) и этилена (12,496 ккал/моль), откуда $\Delta H_y^\circ = -20{,}236 - 12{,}496 = -32{,}73$ ккал/моль. Изменение изобарного потенциала ΔZ_y° определялось по изобарным потен циалам (свободным энергиям) образования этана (—7,860 ккал/моль) и этилен (16,282 ккал/моль), откуда

$$\lg K_y = \frac{7{,}860 + 16{,}282}{4{,}5757 \cdot 298{,}16} = 17{,}6958.$$

Для гидрирования пропилена по аналогичным данным для 25°С имеем $\Delta H_x^\circ = 4{,}879 + 24{,}820 = 29{,}599$ ккал/моль и $\lg K_x = \frac{5{,}614 + 14{,}964}{4{,}5757 \cdot 298{,}16} = 15{,}0835$. Значения $\lg K$ при других температурах, определенные аналогичным путем, указаны в столбце таблицы. По данным для 25° С определяются $\alpha_H = \frac{\Delta H_y^\circ}{\Delta H_x^\circ} = 1{,}1021$ и $\beta = 17{,}6958 - 1{,}1021 \cdot 15{,}0835 = 1{,}0723$.

Значения $\lg K_y$, рассчитанные отсюда по уравнению (9), приведены в столбце и могут быть сопоставлены со значениями, определяемыми непосредственно по спр вочным данным для реакции гидрирования этилена при этих температурах, указанны в столбце 4. Согласие получается очень хорошее, что является подтверждением х рошей применимости уравнения (9) в подобных случаях.

Таблица 1

Константы равновесия в реакциях гидрирования этилена K_y при разных температурах

T, °К	$\lg K_x$	$\lg K_y$ рассчитанное		$\lg K_y$ по уравнениям			По Цейзе
		по ур-нию (9)	по справ. данным	Введенского	Пиза	Фрея и Хеппке	
400	9,495	11,573	11,540	—	—	—	—
500	6,190	7,894	7,901	—	—	—	—
600	3,959	5,436	5,444	5,18	5,43	5,01	5,40
700	2,357	3,670	3,678	3,52	3,67	3,43	—
800	1,170	2,362	2,342	2,26	2,34	2,23	2,28
1000	—0,542	0,475	0,463	0,47	0,48	0,51	—
1200	—1,670	—0,768	—0,794	—	—	—	—
1500	—2,804	—2,018	—2,050	—	—	—	—

В следующих столбцах таблицы приведены для сопоставления взятые из свод В. В. Коробова и А. В. Фроста [2] значения $\lg K_y$ по данным разных авторов. Э сопоставление показывает, что значения $\lg K_y$, рассчитанные по уравнению (9), откл няются от справочных данных меньше, чем расходятся между собой данные разн авторов даже для этой сравнительно хорошо изученной реакции.

В табл. 2 приводятся значения $(\Delta H_y^\circ - \Delta H_x^\circ)$ и $\alpha_H = \frac{\Delta H_y^\circ}{\Delta H_x^\circ}$ для реакции гид рования этилена и пропилена при разных температурах. Эти данные показыва

Таблица 2

Соотношение между тепловыми эффектами реакций гидрирования этилена ΔH°_y и пропилена ΔH°_x при разных температурах

T, °К	ΔH°_y	ΔH°_x	$\Delta H^\circ_y - \Delta H^\circ_x$	$\Delta H^\circ_y / \Delta H^\circ_x$
298	—32,732	—29,699	—3,033	1,1021
500	—33,575	—30,471	—3,104	1,1076
1000	—34,485	—31,12	—3,37	1,1081
1500	—34,34	—30,86	—3,48	1,1128

что хотя $(\Delta H^\circ_y - \Delta H^\circ_x)$ в данном сопоставлении обнаруживает заметное изменение с температурой, α_H изменяется лишь в слабой степени. Подобное же сопоставление реакций гидрирования высших гомологов $C_{10}H_{20}$ и $C_{20}H_{40}$ показывает (табл. 3), что для них разность $(\Delta H^\circ_y - \Delta H^\circ_x)$ для всех температур практически равна нулю и, следовательно, не меняется с температурой. Поэтому для высших гомологов с хорошим результатом может применяться и первый метод, не требующий данных о равновесии в рассматриваемой реакции ни для одной температуры.

Таблица 3

Соотношение между тепловыми эффектами реакций гидрирования нормальных 1-децена ΔH°_{10} и 1-эйкозена ΔH°_{20} при разных температурах

T, °К	ΔH°_{10}	ΔH°_{20}	$\Delta H^\circ_{10} - \Delta H^\circ_{20}$	$\Delta H^\circ_{20} / \Delta H^\circ_{10}$
298	—30,00	—30,00	0,00	1,000
500	—30,83	—30,88	0,05	1,0016
1000	—31,64	—31,65	0,01	1,0003
1500	—31,44	—31,46	0,02	1,0006

В приведенных примерах были использованы лишь реакции между углеводородами, так как для них в литературе имеются в настоящее время наиболее систематизированные данные. Однако рассматриваемый метод (так же, как и первый метод) применим в такой же степени и к другим классам органических соединений и к неорганическим соединениям. Он применим не только к газовым реакциям, но и к реакциям в других системах и, в частности, к гетерогенным реакциям. Во всех этих случаях уравнение (9) может быть использовано как для определения констант равновесия, так и для определения тепловых эффектов реакции при различных температурах, если таковые известны для какой-нибудь другой реакции того же вида.

Применение этого метода к расчетам фазовых равновесий (и соответствующих тепловых эффектов) уже было показано ранее в работах автора и Отмера с сотрудниками.

О применимости рассматриваемых соотношений к реакциям неоднотипным

Уравнение (9) в определенных случаях хорошо применимо и к реакциям неоднотипным. В большинстве химических реакций тепловой эффект изменяется с температурой относительно слабо. Поэтому и допущение о независимости ΔH° от температуры часто дает хорошие результаты при расчетах равновесий. Применение же уравнения (9), основанного на допущении о независимости от температуры $\alpha_H = \frac{\Delta H^\circ_y}{\Delta H^\circ_x}$, должно давать лучшие результаты, чем допущение о независимости ΔH° в тех случаях, когда тепловые эффекты обеих реакций при повышении температуры изменяются по абсолютной величине в одну сторону. Хорошие результаты оно дает в тех случаях, когда при этом относительные изменения их различаются в незначительной степени. Если же это различие более значительно, то применимость уравнения (9) соответственно

уменьшается. Наоборот, если в одной реакции ΔH° с повышением температуры по абсолютной величине уменьшается, а в другой — возрастает, то результаты применения этого уравнения будут хуже, чем допущения о независимости ΔH° от температуры. В особенности большие отклонения должны быть в тех случаях, когда в одной из реакций ΔH° в данном температурном интервале меняет знак, проходя через нуль. (Это чаще встречается в тех процессах, где тепловой эффект невелик по абсолютной величине.)

На рис. 2 показаны примеры хорошей применимости уравнения (9) к неоднотипным реакциям, на рис. 3 — примеры, когда уравнение явно неприменимо.

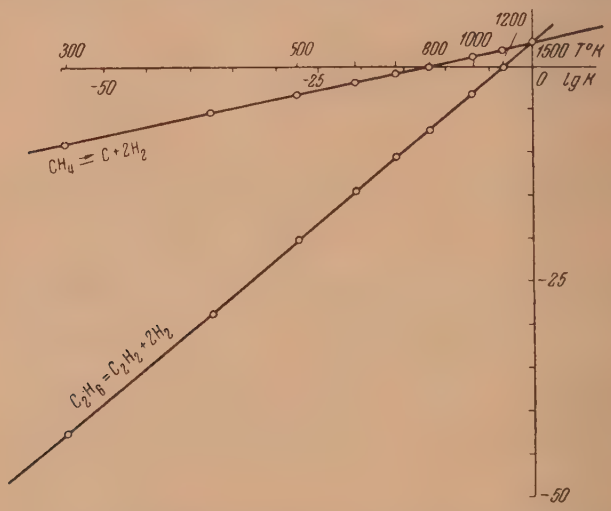


Рис. 2. Соотношение между константами равновесия K_y реакций (а) и (в) и константами равновесия K_x реакции (г)

На рис. 2 константы равновесия K_y реакций:

$$CH_4 = C + 2H_2 \qquad (б)$$

и

$$C_2H_6 = C_2H_2 + 2H_2, \qquad (в)$$

сопоставлены с константами равновесия K_x реакции

$$2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2, \qquad (г)$$

а на рис. 3 константы равновесия K_y реакции (б) и реакции

$$C_2H_4 = 2C + 2H_2 \qquad (д)$$

сопоставлены с константами равновесия K_x реакции

$$C_3H_6 = 3C + 3H_2. \qquad (е)$$

Таблица 4

Соотношение между тепловыми эффектами реакций (б), (в), (г), (д) и (е) при разных температурах

T, °K	$\Delta H^\circ_б$	$\Delta H^\circ_в$	$\Delta H^\circ_г$	$\Delta H^\circ_д$	$\Delta H^\circ_е$	$\frac{\Delta H^\circ_б}{\Delta H^\circ_г}$	$\frac{\Delta H^\circ_в}{\Delta H^\circ_г}$	$\frac{\Delta H^\circ_б}{\Delta H^\circ_е}$	$\frac{\Delta H^\circ_д}{\Delta H^\circ_е}$
298	17,889	74,430	72,083	—12,496	—4,879	0,248	1,03	— 3,67	+ 2,56
500	19,302	75,486	73,351	—11,138	—2,849	0,263	1,04	— 6,78	+ 3,91
1000	21,43	78,27	74,734	— 9,205	—0,22	0,287	1,05	— 93	+40
1500	22,06	78,28	74,608	— 8,61	+0,20	0,296	1,05	+110	—43

Соотношения в тепловых эффектах этих реакций при различных температурах приведены в табл. 4. Они объясняют различную применимость уравнения (9) в этих реакциях. Для реакций разложения этилена и пропилена (для одной из которых тепловой эффект проходит через нуль) они показывают, в частности, что хотя в рассматриваемом температурном интервале тепловые эффекты этих реакций по абсолютной величине изменяются примерно одинаково, но относительные изменения их различаются весьма сильно, и поэтому соотношение между $\lg K$ этих реакций сильно отклоняется от линейного.

Все это показывает, что уравнение (9) может применяться во многих случаях и к неоднотипным реакциям. Однако применимость его должна в таких случаях предварительно проверяться (хотя бы по тепловым эффектам); в противном же случае не исключена возможность получения грубо неверных результатов.

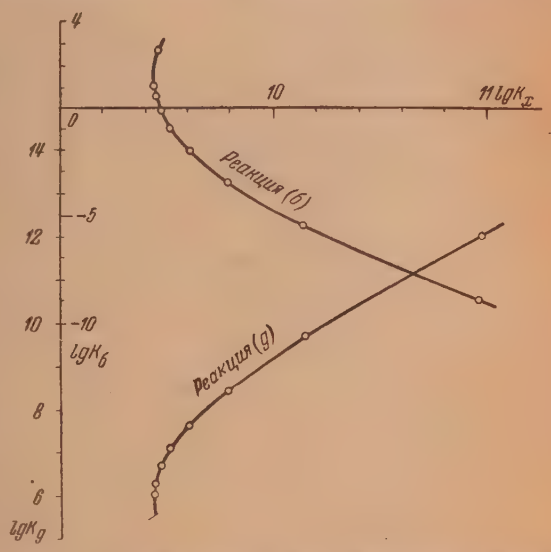


Рис. 3. Соотношение между константами равновесия K реакций (б) и (д) и константами равновесия K_x реакции (е)

О работе Отмера и Люлей по рассматриваемому вопросу

Уравнение (9) вполне аналогично ранее выведенному автором [3] уравнению

$$\lg p_y = Q \lg p_x + C, \quad (10)$$

связывающему давление насыщенного пара двух жидкостей при одинаковой температуре и хорошо применимому для близких между собой жидкостей. Для области невысоких давлений пара Q равно отношению теплот испарения этих жидкостей $Q = L_y/L_x$.

Еще при первом описании уравнения (10) в 1931 г. автором было указано, что уравнения этого вида дают хорошие результаты не только для расчетов давления пара, но и многих других свойств, в частности для давления диссоциации гидратов, аммиакатов и пр. Позднее Отмер и Люлей [4], не упоминая о работе автора *, показали на большом числе примеров (диссоциации гидратов и ряда других реакций) хорошую применимость уравнения

$$\lg K = \frac{\Delta H^\circ}{L} \lg p + C, \quad (11)$$

которое связывает константу равновесия K данной химической реакции с давлением насыщенного пара жидкости (в их примерах — воды или ртути), и в конце статьи они указывают на возможность применения уравнения, соответствующего уравнению (9).

Однако Отмер и Люлей, применив уравнение изохоры реакции, далее просто механически повторили вывод уравнения (11), аналогичный описанному мною ранее [3, 5], совершенно не анализируя пределы применимости его в этих новых условиях, и в результате этого они рекомендуют применение уравнения (11) в условиях, далеко выходящих за действительные пределы его применимости.

Подобно уравнению (9), и уравнение (11) хорошо применимо только для таких сопоставлений, в которых относительные изменения тепловых эффектов с температурой в обоих сравниваемых процессах различаются не слишком сильно. Для диссоциации гидратов при расчете по воде такой метод является хорошо применимым, так как тепловые эффекты обоих процессов убывают с повышением температуры и относительные изменения их не сильно различаются в области обычных температур. Но предлагать применение такого сопоставления в общем случае, как это делают Отмер и Люлей, совершенно неправильно.

Во-первых, исходное уравнение, которым пользовались Отмер и Люлей $L = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$, относится только к области невысоких давлений пара, а в их

* См. примечание в конце статьи.

статье они применяют полученное отсюда уравнение (11) почти до критических температур.

Во-вторых, отношение $\frac{\Delta H^\circ}{L}$ можно принимать постоянным только для реакций, в которых тепловой эффект с повышением температуры убывает по абсолютной величине и убывает примерно в той же степени, как и теплота испарения жидкости, применяемой для сопоставления в данной области температур. В статье же Отмера и Люлей не содержится никаких указаний на это ограничение применимости метода, и сами они применяют его и для реакций с обратным направлением изменения теплового эффекта с температурой. Между тем очевидно, что в таких случаях применение простого допущения о независимости ΔH° от температуры, т. е. расчет по обычному уравнению

$$\ln K = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + C, \qquad (12)$$

даст все же лучшие результаты.

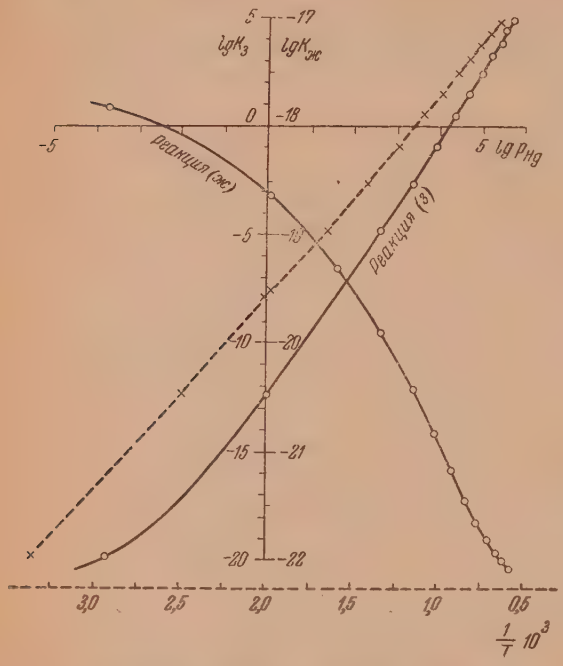


Рис. 4. Соотношение между константами равновесия K реакций (ж) и (з) и давлением насыщенного пара ртути. Пунктиром показана кривая, выражающая зависимость $\lg K$ реакции (з) от обратной температуры ($1/T$) отложенной на пунктирной шкале, показанной в нижней части диаграммы. Эта шкала относится только к пунктирной кривой, но не к другим

В этом легко убедиться, если провести необходимые расчеты и сопоставления. На рис. 4 приведены результаты такого расчета для двух реакций, в которых тепловой эффект с повышением температуры возрастает по абсолютной величине

$$C + 2H_2 = CH_4, \qquad (ж)$$

$$CH_4 + 2\,H_2O = CO_2 + 4H_2. \qquad (з)$$

Обе эти реакции использованы Отмером и Люлей в числе примеров, иллюстрирующих в их статье хорошую применимость описанного метода. Правда, Отмер и Люлей ограничились в этих случаях приведением данных лишь для температур, начиная с 400° К и выше. В этой области отклонения от линейности действительно меньше. Но это связано, повидимому, еще с тем, что в этой области температур теплота испарения ртути меняется относительно слабо, и зависимость $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ довольно близка к линейной. Поэтому применение данного метода в этой области температур не дает значительно бо́льших отклонений, чем расчет по уравнению (12). Но если рассматривать более широкую область температур, то преимущества расчета в этом случае по уравнению (12) ясно показываются сопоставлением кривых рис. 4, где пунктирная кривая выражает $\lg K$ реакции (з) как функцию $\left(\frac{1}{T}\right)$.

Что касается рекомендуемого Отмером и Люлей неограниченного применения уравнения (9), то на рис. 3 уже было показано, к каким грубым искажениям может привести применение его к неоднотипным реакциям без учета соотношения в температурной зависимости тепловых эффектов сравниваемых реакций.

Московский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева

Поступила 19.XI.1953

Примечание. Следует заметить, что Отмер знал указанную мою работу. В 1940 г. он опубликовал [6] статью с выводом уравнения (10), полностью повторяющую мою работу 1931 г. и отличающуюся от нее в основном только бо́льшим числом примеров. После моего письма редактору журнала Industrial and Engineering Chemistry д-ру H. E. Howe я получил от него адресованный ему ответ Отмера от ноября 1941 г., в котором последний, в частности, писал, что он тщательно изучает мою работу,

выразил намерение в одной из ближайших своих статей сказать о ней. Я удовлетворился этим, но и последующие статьи его по этому вопросу (известные мне) начинались о ссылок на его статью 1940 г. как на исходную, и полностью замалчивали указанный факт и мою работу 1931 г.

Даже больше, в последующий период (1942—1946 гг.) появился ряд статей Отмера сотрудниками, в которых описывались (и частично развивались) различные другие применения этого метода, в том числе указанные уже в моей статье 1931 г., но опять без ссылок на нее. Сюда относятся применение этого метода для расчета парциальных давлений пара компонентов раствора [7], для процессов адсорбции на твердых адсорбентах [8], для активностей компонентов в растворе [9] и указанная выше статья совместно с Люлей [4].

Все это заставляет меня по-новому подойти и к утверждению Отмера, что, выпуская свою статью 1940 г., он не знал о моей работе 1931 г. (опубликованной в Журнале физической химии и кратко в Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie и реферированной в Chem. Zentralblatt и в Chem. Abstracts) и о других работах, связанных с ней. В этой своей статье он повторил как предложенное мною уравнение (10) и вывод его, так и применение его к расчетам давления пара чистых жидкостей и водных растворах солей и общего давления пара смесей летучих жидкостей и др. Правда, в его статье приведены другие примеры и в большем числе. При рассмотрении общего давления пара у меня приведен пример системы вода—пропиловый спирт, а у Отмера — систем бензол—толуол и бензол—этиловый спирт. Из водных растворов электролитов у меня рассмотрен пример растворов нитрата лития, а у Отмера — хлористого натрия, едкого натра и серной кислоты. О применимости этого метода к давлению диссоциации гидратов и аммиакатов у меня в статье было только указано, а Отмер привел конкретные примеры диссоциации гидрофосфатов и некоторых аммиакатов. У меня было только указано, что уравнение (10), в котором постоянная Q равна отношению тепловых эффектов сравнимаемых процессов, может быть использовано как для расчетов давления пара, так и тепловых эффектов, а Отмер привел ряд примеров таких расчетов тепловых эффектов. При описании номограммы, отвечающей этому методу, у меня [5] был приведен пример водных растворов аммиака, причем на номограмме были нанесены данные для общего давления пара этих растворов и указано, что парциальные давления не показаны на номограмме во избежание ее загромождения. В номограмме же, описываемой Отмером [10], фигурирует та же система вода—аммиак, но для нее приводятся данные для парциальных давлений пара компонентов и т. д.

К сожалению, публикуя материал, относящийся к дальнейшему развитию указанных мною методов, Отмер иногда допускал ошибки, результаты которых могли бы подорвать доверие к самому методу или к данному его применению, как это было показано выше (рис. 3 и 4) в отношении статьи его 1946 г., относящейся к рассматриваемой теме.

Я считал необходимым опубликовать это, так как указанный метод и, в частности, уравнение (10) начинают распространяться в зарубежной литературе под названием метода Отмера.

ЛИТЕРАТУРА

. Сборник работ по физической химии, Изд. АН СССР, М., 1947; статья В. А. Киреева, стр. 197; В. А. Киреев, Журн. физ. химии, **28**, 372, 1954.
. См. статью В. В. Коробова и А. В. Фроста в сб. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 3, М., 1951, стр. 379; E. J. Prosen, K. S. Pitzer u. F. D. Rossini, Journ. of Res., **34**, 403, 1945; J. E. Kilpatrick, E. J. Prosen, K. S. Pitzer a. F. D. Rossini, Journ. of Res., **34**, 559, 1946.
. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, **2**, 233, 1931, Zt. anorg. u. allg. Chemie, 197, 350, 1931.
. D. F. Othmer, a. A. H. Luley, Ind. Engin. Chem., **38**, 408, 1946.
. В. А. Киреев, Журн. прикл. химии, **7**, 1, 1934.
. D. F. Othmer, Ind. Engin. Chim., **32**, 45, 1940.
. D. F. Othmer a. R. E. White, Ind. Engin. Chim., **34**, 952, 1942.
. D. F. Othmer a. F. G. Sawyer, Ind. Engin. Chem., **35**, 1269, 1943.
. D. F. Othmer a. R. Gilmont, Ind. Engin. Chem., **36**, 858, 1944.
0. D. F. Othmer, Chem. Met. Engin., 1940.

БИБЛИОГРАФИЯ

С. А. Дмитриев. **«Мыла и новые моющие средства»**, научно-популярна серия, М., Изд-во АН СССР, 1953 г., цена 3 р. 70 к., тираж 10 000, отв. редакто П. А. Ребиндер.

Выпущенная в конце 1953 г. Издательством Академии наук СССР научно-поп лярная книга С. А. Дмитриева «Мыла и новые моющие средства» оказалась оче своевременной, так как наша промышленность сейчас выпустила ряд новых моющ препаратов, о свойствах и качестве которых потребитель почти совершенно не бы осведомлен.

Эта книга отвечает решениям V сессии Верховного Совета СССР и сентябрьско пленума ЦК КПСС о новых высококачественных продуктах народного потреблени в частности о таких важных для народного хозяйства препаратах, как моющ средства.

Надо заметить, что книга С. А. Дмитриева является первой научно-популярно книгой, посвященной проблеме моющих средств. Она написана достаточно популя ным языком и в то же время находится на высоком научном уровне. Книга рассчита на широкий круг советских читателей.

В этой книге автор раскрыл сущность проблемы моющих средств, дал науч правильную оценку достоинств и недостатков жирового мыла, обосновал необход мость его замены новыми синтетическими моющими препаратами, обладающими лу шим моющим действием, чем жировое мыло. Он показал также много разных вид новых моющих средств, их строение, свойства и отличие от жирового мыла.

Прочтя эту книгу, читатель увидит, во-первых, что новые моющие средства заменители, не суррогаты жирового мыла, а именно новые вещества, обладающ лучшим моющим действием в сравнении с жировым мылом, и могут быть использ ваны в воде любой жесткости вплоть до морской; во-вторых, что применение нов моющих средств при мытье тканей высвободит для использования по прямому назн чению сотни тысяч тонн самого высококалорийного пищевого продукта — жиро из которых в наше время главным образом и производится жировое мыло; в-третьи что применение новых моющих средств увеличит срок службы тканей благодаря с хранению их прочности; в-четвертых, что приоритет в открытии отличных моющ средств у ряда химических веществ принадлежит советским ученым и, наконец, в-п тых, в книге показаны успехи советской науки в решении этой проблемы.

Здесь необходимо особо подчеркнуть научно-популярное изложение сложно механизма моющего действия и общепризнанной теории моющего действия, созда ной советской школой под руководством П. А. Ребиндера.

К недостаткам книги С. А. Дмитриева надо отнести следующее:

Главу «Новые моющие средства» нужно было бы расширить и показать ряд др гих, не менее важных свойств новых моющих средств, как, например, их бактерици ность, более подробно раскрыть технологические методы изготовления новых моющ препаратов, исключить некоторые повторения при определении разных мыл. Авт пользуется техническим термином — омыление. В научной книге лучше бы польз ваться научной терминологией, более точно отображающей технологический процес и называть мылообразование из жирных кислот нейтрализацией жирных кисло

В заключение надо признать, что замеченные недостатки не снижают общ положительной оценки книги.

И. Б. Адель, С. С. Драгун

Поступила
28. I. 1954

СОДЕРЖАНИЕ

М. Е. Дяткина. Термодинамические функции нормальных спиртов (пропилового, бутилового и этиленгликоля) . . . 377
С. Л. Киперман. О кинетике синтеза аммиака в присутствии кислорода или водяного пара . . . 389
А. П. Руцков. Об объемных эффектах аморфизации при растворении в воде электролитов . . . 402
Л. А. Репа и В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. V. Холоднопламенное окисление пропана . . . 414
Ф. Ф. Волькенштейн. О двух типах гомеополярной связи при химической адсорбции . . . 422
М. А. Пешкин. О влиянии температуры на нижний концентрационный предел распространения пламени . . . 433
Л. К. Лепинь и А. Я. Вайваде. О зависимости скорости коррозии железа от pH раствора соли (KCl) . . . 435
Н. П. Жук и Б. В. Линчевский. Окисление железа и стали при высоких температурах . . . 440
З. В. Звонкова. Кристаллическое строение $Fe_3Br_8 \cdot 16H_2O$ . . . 453
П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков, Г. Г. Мирская и Б. Н. Самойлов. Термодинамические исследования при низких температурах. II. Измерение теплоемкости твердых тел и жидкостей между 12 и 300° К. . . . 459
Л. В. Калиш и А. Н. Фрумкин. Влияние адсорбции анионов на восстановление иона $S_2O_8^{--}$ на капельном катоде . . . 473
Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербух, Е. П. Татиевская и В. К. Антонов. Замедляющее влияние газообразных продуктов реакции на скорость восстановления окислов железа водородом и окисью углерода 490
Х. С. Багдасарьян и Р. И. Милютинская. Фотохимические реакции четыреххлористого углерода с виниловыми соединениями . . . 498
П. Ф. Груздев. Характеристические частоты алкенов . . . 507
П. Д. Данков и Н. К. Андрущенко. Исследование процессов окисления порошкового железа при повышенных температурах . . . 519
А. И. Сидорова. Спектры поглощения дифениламина на силикатных гелях . . . 525
А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко и Г. Ф. Якимович. Исследование инфракрасных спектров поглощения кремнийорганических соединений . . . 537

Дискуссия

М. П. Мохнаткин. О полиморфных превращениях нитрата аммония . 552
А. П. Килимов и Ю. В. Набойкин. О теории одноэлектронной связи К. П. Медведева . . . 554
Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский. О роли кислорода контакта в процессе каталитического окисления CO . . . 556
Л. А. Шрейнер. О статьях Д. Б. Гогоберидзе с сотрудниками по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на механические свойства металлов и маятникового метода измерения твердости . . . 558

Письма в редакцию

М. П. Мохнаткин. О некоторых противоречиях в теории фазовых равновесий второго рода (В связи с уравнениями Эренфеста) . . . 561
Г. С. Жданов и З. В. Звонкова. К вопросу о кристаллохимическом исследовании соединения Ag_7NO_{11} . . . 564
В. М. Кожин. Кристаллическая структура бензола . . . 566
Т. В. Ивановская. Об особенностях электролитического выделения металлов группы железа . . . 567
В. А. Киреев. О температурной зависимости констант равновесия сходных (однотипных) реакций . . . 568

Библиография

И. Б. Адель и С. С. Драгунов, С. А Дмитриев «Мыла и новые моющие средства» . . . 576

Т-02777 Подписано к печати 15/IV 1954 г. Печ. л. 17,13+1 вклейка Уч.-издат. 19,1
Формат бум. 70×108 1/16. Бум. л. 6 1/4 Зак. 99 Тираж 4475 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 18 руб.

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1954 г.

на

«РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ»

подготовляемый Институтом научной информации Академии наук СССР

В журнале освещается мировая научная литература по естественным и техническим наукам, вышедшая в свет после января 1953 г. Помещаются рефераты на все оригинальные научные работы, аннотации или библиографические описания книг и статей обзорного и компилятивного характера.

Годовые комплекты «Реферативного журнала» будут содержать различные указатели, облегчающие пользование этим журналом.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ВЫХОДИТ ПО СЛЕДУЮЩИМ РАЗДЕЛАМ НАУКИ:

	Кол-во номеров в год	Годовая цена
АСТРОНОМИЯ	12	91 р. 20 к.
МАТЕМАТИКА	12	91 р. 20 к.
МЕХАНИКА	12	91 р. 20 к.
ФИЗИКА	12	240 р.
ХИМИЯ	24	360 р.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛЕНИЯМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, МАГАЗИНАМИ «АКАДЕМКНИГА», А ТАКЖЕ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» ПО АДРЕСУ: МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., 23.